Kurt Marquard

# ÜBER DIE ABSORPTION VON TRÄGERFREIEN THORIUM-ISOTOPEN AN ANIONENAUSTAUSCHERN

Frankfurt am Main 1965

# ÜBER DIE ABSORPTION VON TRÄGERFREIEN THORIUM-ISOTOPEN AN ANIONENAUSTAUSCHERN

I N A U G U R A L D I S S E R T A T I O N
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu
Frankfurt am Main

Vorgelegt von
KURT MARQUARD
aus
Steinbach (Ts)

Oktober 1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Dekan: Prof.Dr.H.Lehmann

1.Gutachter: Prof.Dr.K.Gleu

2.Gutachter: Priv.Doz.Dr.K.H.König

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.1964

Tag der Promotion: 22.2.1965

# I n h a l t s v e r z e i c h n i s

## A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Ionenaustauscher werden seit ca. 30 Jahren für die verschiedensten Probleme angewandt, und die Erfahrungen dieser Arbeiten sind in zahlreichen Monographien (1-5) veröffentlicht worden.

Ein Ionenaustauscher läßt sich allgemein als poröses Salz auffassen, dessen Grundion unlöslich sein muß und dessen Gegenion frei beweglich und austauschbar sein soll. Z.B. besteht ein Anionenaustauscher aus einem organischen Grundgerüst (Matrix), das die "stationäre Phase" darstellt. Dieses Grundgerüst kann nach zwei Methoden hergestellt werden:

a) durch Polymerisation (Harze auf Polystyrolbasis u.ä.),

b) durch Polykondensation(z.B. Phenol-Formaldehydkondensation).

Als funktionelle Gruppe an der Matrix dient bei Anionenaustauschern eine mehr oder weniger substituierte Aminogruppe, das austauschbare Anion kann ein beliebiges Anion z.B. $OH^-$, $NO_3^-$, $Cl^-$ u.a. sein.

Experimentell wurden folgende Grundeigenschaften der Anionenaustauscher gefunden:

1) Kationen oder neutrale Substanzen aus echten Lösungen werden nicht absorbiert.
2) Die Absorption eines vorgegebenen Anions geht unabhängig vom pH-Wert der Lösung zurück, sobald die Konzentration eines angebotenen fremden Anions steigt.
3) Die Absorption erreicht nach Ablauf einer gegebenen Zeit einen reproduzierbaren konstanten Wert.
4) Die Affinität eines angebotenen Anions zum Austauscher steigt mit steigender Wertigkeit des Anions.

Trotz des reichlichen experimentellen Materials über Ionenaustauscher ist die theoretische Deutung der Austauschmechanismen in manchen Fällen auch heute noch schwierig, besonders wenn sogenannte "Anomalien" im Verhalten der Austauscher auftreten. Unter Anomalien versteht man z.B. die Absorption von Kationen an Anionenaustauschern bei bestimmten Systemen oder andere den oben aufgeführten Eigenschaften entgegenlaufende

Effekte. Z.B. fanden GLEU, KÖNIG und WAGNER (6,7) bei Arbeiten über die Abtrennung der trägerfreien Einzelglieder der natürlichen Thorium-Reihe eine verschieden starke anomale Absorption des Thallium-Isotops ThC" (3,1 m - $^{208}Tl$) an verschiedenen, stark basischen Anionenaustauschern. Es konnte dabei sichergestellt werden, daß das Thallium-Isotop als einwertiges Kation vorlag.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob eine Klassifizierung der Anionenaustauscher auf Grund dieser Anomalien möglich ist. Als Testion schien das vierfach positiv geladene Thoriumion einerseits wegen seiner hohen Ladung, andererseits wegen seiner meßtechnischen Vorteile als radioaktives Element besonders geeignet. Unter den Thoriumisotopen ist das $^{234}Th$ (als $UX_1$ Glied der natürlichen Uranzerfallsreihe -- im folgenden als UX bezeichnet --) wegen seiner leichten Zugänglichkeit, der mittelgroßen Halbwertszeit ($\tau = 24{,}1$ d) und der hohen $\beta$-Aktivität seiner kurzlebigen Tochter $UX_2$ ($^{234m}Pa$; $\tau = 1{,}18$ m; $E_{\beta max} = 2{,}31$ MeV) äußerst günstig, und alle Versuche wurden zunächst mit diesem Isotop durchgeführt.

Allerdings unterscheidet sich das Verhalten schwach mineralsaurer Lösungen des Thoriums im "Tracerbereich" merklich von dem in normalen chemisch-analytisch zugänglichen Konzentrationsbereichen. Die Eigenschaften trägerfreier Tracermengen an Thorium können unter Umständen einen Hinweis zur Deutung der bisher an Anionenaustauschern beobachteten Anomalien geben. Dadurch erweist sich das Problem der Darstellung trägerfreier UX-Lösungen in radiochemisch und chemisch-reiner Form für die Untersuchung anomaler Absorption an Anionenaustauschern als eine Hauptaufgabe dieser Arbeit.

## B. ALLGEMEINER TEIL

### 1. Abtrennung der Thorium-Isotope aus den natürlichen Zerfallsreihen -- Literaturübersicht --

Isotope des Thoriums kommen als $^{232}Th$ (Anfangsglied der Thorium-Zerfallsreihe), daneben unter anderem als RdTh ($^{228}Th$) in der gleichen Zerfallsreihe, $^{234}Th$ ($UX_1$) und $^{230}Th$ (Io) in der Uran-Zerfallsreihe, $^{231}Th$ (UY) und $^{227}Th$ (RdAc) in der Actinouran-Zerfallsreihe in der Natur vor. Daneben existieren noch weitere künstliche Isotope des Thoriums, als wichtigstes wäre das spaltbare $^{233}Th$ aus der Neptunium-Zerfallsreihe zu nennen.

Zur Darstellung von reinen Thorium-Isotopen muß das Element von den je nach der Art der Entstehung in den einzelnen Reihen in mehr oder weniger großen Über- oder Unterschüssen vorhandenen Isotopen der Elemente Uran, Protactinium, Actinium, Radium, Polonium, Wismut, Blei und Thallium, bzw. von Spaltprodukten getrennt werden. Die Verfahren zu diesen Abtrennungen müssen daher jeweils dem Trennproblem angepasst werden. Eine Fülle von Veröffentlichungen für die einzelnen thoriumhaltigen Systeme stehen heute daher schon zur Verfügung, zumal bei der Herstellung und Aufarbeitung der Reaktorbrennelemente diese analytischen Probleme wieder mehr in den Vordergrund gerückt sind als in der klassischen Chemie zu Beginn dieses Jahrhunderts.

Zu den ältesten Verfahren gehören die Mitfällungsreaktionen oder Absorption (8) des Thoriums z.B. an Metallhydroxydniederschlägen (9,10), oder die Abtrennung durch Solventextraktion (11-19). Mit der Einführung der Ionenaustauscherharze war die Möglichkeit zu sehr wirksamen Trennverfahren gegeben. Die Untersuchungen an den Elementen der Actiniden-Reihe von SEABORG und KATZ (20) im Laufe der 40-er Jahre brachte Aufschluß einerseits über das Verhalten dieser Elemente und andererseits über den Einsatz von Ionenaustauscherharzen.

Einige speziellere moderne Verfahren seien im folgenden kurz erläutert. Z.B. können im Fall der Trennung Uran/Thorium sowohl Kationen- als auch Anionenaustauscher eingesetzt werden.

### 1.1 Abtrennung an Kationenaustauschern

Bei Trennungen an Kationenaustauschern benutzt man das kationische Verhalten des Thoriums vor allem in mineralsaurem Lösungsmitteln, in denen andere Elemente anionisch werden. Thorium bleibt am Austauscher absorbiert, die abzutrennenden Elemente werden eluiert. Das Thorium kann dann durch Überführung in anionische Komplexe isoliert werden.

Z.B. wird von DYRSSEN (21) ein Verfahren angegeben, bei dem zunächst Thorium aus seinen Salzlösungen am Kationenaustauscher (Amberlite- und Wofatit-Harze) absorbiert und dann das Thorium mit 0,5 m Oxalsäure anionisch eluiert wird.
Auf dieses Verfahren baut sich auch das Patent von BOYD et al.(22) auf. Analog wurde die Elution des Thoriums von VEIT (23) durchgeführt.

### 1.2 Abtrennung an Anionenaustauschern

Bei Trennungen an Anionenaustauschern benutzt man entweder die kationischen Eigenschaften des Thoriums in bestimmten Lösungsmitteln, in denen die abzutrennenden Elemente bereits anionisch werden und absorbiert bleiben oder man führt das Thorium in spezifische anionische Komplexe über, sodaß es selbst absorbiert bleibt.

### 1.21 Trennung in salzsaurer Lösung

Im Gegensatz zu Uran und vielen anderen Metallionen bildet das Thorium in Salzsäure jeder Konzentration keine negativ geladenen Chlorokomplexe. Diese Eigenschaft wurde in vielen Trennverfahren ausgenutzt.

KRAUS et al. (24,25) untersuchten die Absorption von $U^{IV,VI}$, $Th^{IV}$ und anderen Metallionen in Salzsäure verschiedener Konzentrationen an Anionenaustauschern. Sie stellten dabei fest, daß in allen Fällen $Th^{IV}$ nicht absorbiert wird, hingegen $U^{IV,VI}$ u. a. mit zunehmender Salzsäurekonzentration stärker an Anionenaustauschern absorbiert werden. Auf dieser Tatsache beruht das angegebene Verfahren Th (UX) von $U^{IV,VI}$ aus Salzsäure höherer Konzentration abzutrennen.

Zur Darstellung von trägerfreiem UX stellen BERMAN et al.(26) "Generatorsäulen" her, bei der das obengenannte Verhalten ausgenutzt wird. Bei in 9,6 n HCl gelöstem Uranylsalz (50 g !) wird das gesamte Uran an größeren Austauschersäulen mit Amberlite IRA-400 absorbiert und das UX immer wieder in Abständen von einigen Monaten mit Salzsäure der gleichen Konzentration eluiert.

Aus Carbonat- und Sulfatlösungen absorbieren SAITO und SEKINE (27) Thorium, Neptunium (IV) und Uran (IV) an Dowex 1 und eluieren das Thorium mit Salzsäure. $Np^{IV}$ und $U^{IV}$ bleiben am Anionenaustauscher gebunden zurück.

## 1.22 Trennung in salpetersaurer Lösung

Im Jahre 1956 veröffentlichte J.DANNON (28) eine Arbeit, in der das Verhalten des Thoriums in salpetersaurer Lösung untersucht wird. Danach bildet das Thorium Nitratokomplexe, die an Anionenaustauscherharzen absorbiert werden.
Diese überraschende Entdeckung stand im Gegensatz zu den Ergebnissen mit dem System Thorium/Salzsäure. Thorium konnte in einem weiten Konzentrationsbereich von Salpetersäure an Dowex 1X8 absorbiert werden, wobei das Absorptionsmaximum bei 7 n $HNO_3$ gefunden wurde. Der Austauschkoeffizient für Thorium in dieser Säurekonzentration wurde mit D = 300, für Uran mit D = 5,5 angegeben ( vgl. auch CARSWELL (32) ). Die Anzahl der Elemente ist klein, die mit $NO_3^-$ -Ionen negativ geladene Komplexe bilden können. Daher konnten gute Trennverfahren für Thorium von Uran, Zirkon, Seltenerdmetallen, Erdalkalien u. a. m. auf dieser Grundlage ausgearbeitet werden.

DANNON (28) trennte Thorium in Milligramm- und Tracermengen vom Uran und den Seltenerdmetallen (29) durch Absorption an Dowex 1 oder Amberlite IRA-410 aus 7,5 n $HNO_3$. die anderen Elemente wurden weitgehend eluiert, Thorium selbst konnte durch Elution mit Salzsäure zurückgewonnen werden. Ähnliche Arbeiten an Dowex 2X8 wurden mit HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$ und $H_3PO_4$ auch von BUNNEY und Mitarbeitern (30) für Thorium, Uran, Zirkonium, andere schwere Elemente und Spaltprodukte durchgeführt. Analog untersuchten E.I.KAZANTSEV et al. (31) die Elution des Thoriums an den stark-basischen Austauschern AM-10 und AB-17. Thorium wird zunächst aus Lösungen in 7 n $HNO_3$ an den genannten Austauscherharzen absorbiert und

seine Eluierbarkeit mit Wasser, Lösungen von Ammonsalzen und verschiedenen Säuren studiert.

$^{230}$Th (Io) und $^{233}$U (aus $^{232}$Th (n,$\gamma$) ) trennte CARSWELL (32). Das Gemisch wird am Kopf der Säule aus einem kleinen Volumen 6 n $HNO_3$ absorbiert und langsam mit 4 n $HNO_3$ das $^{233}$U aus der Säule ausgewaschen. Thorium bleibt auf der Säule zurück und wird nach Angaben des Autors mit Wasser eluiert.

Von YING-MAO CHEN (33) wurde UX auf diese Weise aus Lösungen mit 40 g Uranylnitrat dargestellt. In 7,5 n $HNO_3$ wird UX am Austauscher Amberlite IRA 400 zurückgehalten und Uran mit Säure derselben Konzentration solange ausgewaschen, bis die Reaktion auf $U^{VI}$ mit Ferrocyanidionen ausbleibt. CHEN gibt die Rückgewinnung des UX durch Eluieren mit Wasser an. Dieses Verfahren ist mit dem von S.S.BERMAN (26) in Salzsäure vergleichbar.

## 1.23 Trennung aus Gemischen organischer Solventien mit Mineralsäuren

Im Laufe der letzten Jahre wurden auch Gemische organischer Solventien mit Mineralsäuren untersucht. Dabei kamen D.J. PIETRZYCK et al.(34) und J.KORKISCH et al.(35) gleichzeitig zu dem Ergebnis, daß Thorium in Gemischen aliphatischer Alkohole mit HCl negative Chlorokomplexe bildet, die an stark basischen Anionenaustauschern wie Dowex 1X8 absorbierbar waren. Dieses überraschende Ergebnis für Thorium ist insofern interessant, als unter keinen Bedingungen aus rein wässriger Salzsäure mit Thorium negativ geladene Chlorokomplexe zu erhalten waren. Angaben über die Zusammensetzung dieser Chlorokomplexe wurden noch nicht gemacht. Auch bei einigen anderen Elementen konnte eine Verschiebung der Absorptionseigenschaften an stark basischen Austauschern beobachtet werden.

J.KORKISCH und andere (36-42) haben in zahlreichen Arbeiten das Verhalten des Thoriums und anderer Elemente in Mischungen aus Alkoholen und Mineralsäuren beschrieben und Verteilungskoeffizienten an den Austauschern angegeben. Einige dieser Arbeiten beschäftigen sich mit dem Problem der Trennung Thorium/Uran (35, 37-40). Als Beispiel die Trennung Th/U aus n-Butanol/Salzsäure (35): Beide Elemente werden von Dowex 1

schnell aus dieser Lösung absorbiert. Danach kann das Thorium durch Eluieren mit einem Gemisch aus Methanol/Salzsäure rein erhalten werden, während unter diesen Bedingungen das Uran noch streng absorbiert bleibt. Erst nach Entfernen des Thoriums kann man das Uran mit 1 n HCl wiedergewinnen.

In ähnlicher Weise stellt J.AKAISHI (44) ein trägerfreies UX-Präparat her. Von 1 g Uranylsalz in einer Mischung aus Alkohol/$HNO_3$ wird eine Lösung hergestellt, die man durch eine Austauschersäule mit Dowex 1X8 passieren läßt. Thorium wird absorbiert, während Uran die Säule passiert. AKAISHI eluiert UX mittels Wasser oder $HNO_3$.

Alle Beobachtungen von KORKISCH et al. wurden in einer Arbeit mit Hilfe papierchromatographischer Methoden von M.LEDERER et al. (45) an Ionenaustauscherpapieren (z.B. mit Amberlite IRA 400 u.a.) bestätigt.

## 1.3 Abtrennung durch Solventextraktion

Die Methoden der Solventextraktion haben wegen ihrer Eleganz und guten theoretischen Überschaubarkeit in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen.

Eine Übersicht über die Anwendung dieses Verfahrens für radiochemische Probleme, besonders für die Aufarbeitung von Reaktorbrennelementen gibt u. a. S.NIESE et al.(46).

Als Beispiel wird hier nur die Extraktion der Chelatkomplexe des Thoriums mit 1,3-Diketonen aufgeführt, da in der vorliegenden Arbeit besonders auf diese Methode eingegangen wird.

Die 1,3-Diketone stellen für einige Metallionen gute Komplexbildner dar. Ihre Komplexsalze sind in organischen Solventien leicht löslich und daher sehr elegant aus der wässrigen Phase in die organische zu überführen.

Die Komplexbildung des Thoriums mit Acetylaceton ist schon von G.URBAIN (47) beschrieben worden. Der Komplex bildet sich mit vier Molekülen des Diketons unter Ausbildung der bekannten "6-Ring"-Struktur. Die Anwendung des Acetylacetons zur Abtrennung des Thoriums und die Extrahierbarkeit der entstehenden Komplexe mit organischen Lösungsmitteln wurde von H.GÖTTE (48) und J.RYDBERG (49) untersucht.

Von allen in der Literatur erwähnten 1,3-Diketonen (50-52), die als Chelatbildner bekannt geworden sind, hat das α-Thenoyl-trifluoraceton ("TTA") mit die größte Bedeutung. Diese Verbindung ist u. a. von J. C. REID et al. (53) dargestellt und beschrieben worden. Sie besitzt gegenüber den anderen 1,3-Diketonen der Acetylacetonreihe verschiedene Vorteile wie Stabilität gegen saure Lösungen, ein günstiges Keto-Enol-Gleichgewicht, eine vergleichbar größere Stärke des Thoriumkomplexes gegenüber anderen Diketonen, eine relativ gute Löslichkeit des Komplexes in vielen organischen Solventien (Benzol und Homologe, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Ketone). Thorium kann noch bei pH≈1 quantitativ durch TTA aus der wässrigen Phase extrahiert werden (54). Damit hat man eine ausgezeichnete Möglichkeit zur Trennung von den meisten anderen Ionen. In stärker sauren Lösungen fällt die Komplexstärke des TTA-Th-Komplexes und damit die Extrahierbarkeit rapide auf Null ab. Auf das Trennverfahren selbst wird später eingegangen.

Weitere Extraktionsverfahren und Trennmöglichkeiten von Thorium/Uran sind neuere Methoden mit "Flüssigen Ionenaustauschern" (Saure Phosphorsäureester und langkettige aliphatische Amine, vgl. S.NIESE et al. (46) ).

Zur Durchführung der vorliegenden Arbeit war es nun notwendig, unter der Vielzahl der Methoden eine bzw. eine Kombination zu finden, mit der das Ziel, eine schnellere Trennung und trägerfreie Darstellung von reinem UX mit den zur Verfügung stehenden Mitteln erreicht werden konnte. Dabei traten auf Grund der Problemstellung eine Reihe von Schwierigkeiten auf.

## 2. Darstellung reiner UX-Lösungen und Untersuchung ihres Verhaltens an Anionenaustauschern

Für die Darstellung reiner UX-Lösungen ist zu bedenken, daß das in der Uran-Zerfallsreihe auftretende Thorium-Isotop UX in Uranverbindungen in unwägbaren Mengen neben einem sehr großen Überschuß an Uran ( U I = $^{238}U$) vorliegt. UX steht mit U I im radioaktiven Gleichgewicht.
1 g Uranylnitrat (Hexahydrat) enthält $6{,}8 \cdot 10^{-12}$ g UX .

Das Problem der Isolierung des UX besteht also in erster Linie in der analytischen Abtrennung des Uranüberschusses. In der Literatur sind zahlreiche Verfahren für dieses spezielle und ähnliche Trennprobleme z.B. in Zusammenfassungen bei W.VEIT (23), E.K.HYDE (55), CH. V. BANKS (56), E.H.SMITH (57), W.D.PRATER et al. (58) und anderen zu finden.

Die UX-Lösungen wurden in der vorliegenden Arbeit nach verschiedenen modifizierten Verfahren hergestellt, die anschließend im einzelnen abgehandelt werden. Die Absorption des UX aus diesen Lösungen an Anionenaustauschern wird danach an ca. 30 Typen verschiedener Basizität untersucht.

### 2.10 Darstellung von UX nach der Methode von VEIT (23)

Viele der Verfahren, die sich mit der Abtrennung des Hauptanteils an Uran und der Anreicherung des UX befassen, sind aufwendig und gestatten eine schnelle und zugleich wirksame Vortrennung nicht ohne weiteres.

In der Arbeit von W.VEIT (23) wird eine modifizierte Darstellung des UX nach einer unveröffentlichten Mitteilung von K.GLEU angegeben. Dieses Verfahren gestattet ohne weitere experimentelle Schwierigkeiten, größere Mengen an Uran zu verarbeiten und dennoch eine gute Vortrennung vom UX zu erreichen. Anschließend kann mit einem stark basischen Anionenaustauscher das UX vom restlichen Uran sauber abgetrennt werden.

Das Grundprinzip dieses Verfahrens ist, mit der Abtrennung des Urans als Natriumuranylacetat eine Vortrennung von Thorium

zu erhalten. Dabei verbleibt Thorium im Filtrat, da es nicht in das Kristallgitter des Natriumuranylacetats eingebaut wird.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man immer wieder nach Ablauf einiger Monate durch Umkristallisieren des Natriumuranylacetats das nachgebildete UX gewinnen kann. Im Filtrat verbleibt noch eine kleine Menge Uran, die dann völlig ausreicht, um das UX bei der nachfolgenden Fällung mit Ammoniak quantitativ mitzureißen. Diese Fällung wird in konzentrierter Salzsäure aufgelöst und über einen Anionenaustauscher gegeben. Man wartet nun einige Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung und beginnt dann mit dem Eluieren des UX durch konzentrierte Salzsäure. Uran wird dabei quantitativ auf dem Anionenaustauscher zurückgehalten und UX läuft praktisch trägerfrei ab.

Die Lösung des UX in konzentrierter Salzsäure wird dann unter einer IR-Lampe eingedampft und mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen aus der Eindampfvorlage herausgelöst, um entsprechend saure Lösungen an UX für die folgenden Messungen zu erhalten.

## 2.11 Ergebnisse an den Anionenaustauschern

Um ein möglichst umfangreiches Bild vom Verhalten der trägerfreien UX-Lösungen an Anionenaustauscherharzen zu bekommen, wurden ungefähr 30 verschiedene Typen unterschiedlicher Fabrikate untersucht.

Zu diesem Zweck wurden die UX-Lösungen in Salzsäure verschiedener Konzentrationen hergestellt:

UX / 0,1 n HCl
UX / 0,5 n HCl
UX / 2 n HCl
UX / 6 n HCl

Alle Austauscherharze waren vor den Versuchen einheitlich vorbehandelt und dann auf die jeweils erforderliche Säurekonzentration eingestellt worden ( vgl. Exp. Teil,S.54ff). Danach wurden die Untersuchungen im Säulenverfahren durchgeführt. (Die Säulen sind im Exp. Teil,S. 60 beschrieben). Die Säulen wurden immer mit der gleichen Menge UX beladen

und anschließend mit Salzsäure der Normalitäten

0,1 n HCl
0,5 n HCl
2 n HCl
6 n HCl

fraktionsweise eluiert ( vgl. Exp. Teil, S.66 ). Die aufgefangenen Fraktionen wurden einzeln aus Lösung bei Grenzschichtdicke mit einem $\beta$-Zählrohr gemessen. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt und einige Beispiele in den Abbildungen 1 bis 4 dargestellt. Die Zählraten der eingesetzten UX-Lösungen im Zählvolumen (15 ml) betrugen bei allen Versuchen ca. 10000 Impulse pro Minute (cpm), das entspricht ca. $4 \cdot 10^{-14}$ Mol UX pro Beladung. Die Absorption ist in Prozenten dieser Ausgangsaktivität angegeben.

| Säure: Norm. HCl | | 0,1 n | 0,5 n | 2 n | 6 n |
|---|---|---|---|---|---|
| **Anionenaustauscher:** | **Basizität** | **Absorption in Prozent** | | | |
| DOWEX: | | | | | |
| 1X2 | sstb | 50 | 6 | 4 | 3 |
| 1X10 | sstb | 26 | 4 | 2 | 6 |
| 2X4 | stb | 32 | 7 | 4 | 6 |
| 2X10 | stb | 36 | 14 | 4 | 1 |
| 3 | sb | 41 | 10 | 4 | 8 |
| AMBERLITE: | | | | | |
| IRA 400 | sstb | 15 | 10 | 7 | 4 |
| IRA 401 | sstb | 15 | 8 | 9 | 6 |
| IRA 410 | stb | 18 | 13 | 6 | 5 |
| IR 4 B | sb | 28 | 3 | 1 | 9 |
| IR 45 | mb | 25 | 6 | 4 | 3 |
| DUOLITE: | | | | | |
| A-4 | mb | 33 | 8 | 8 | 5 |
| A-7 | sb | 50 | 15 | 7 | 14 |
| A-30 | mb | 36 | 2 | 14 | 15 |
| A-42 | sstb | 10 | 2 | 9 | 3 |
| A-102 D | mb | 20 | 3 | 13 | 1 |
| NALCITE: | | | | | |
| SAR | stb | 13 | 1 | 4 | 5 |
| WBR | sb | 36 | 3 | 5 | 5 |
| PERMUTITE: | | | | | |
| ESB 26 | sstb | 9 | 3 | 13 | 4 |
| ES 26 | stb | 9 | 2 | 15 | 7 |
| E 7 P | sb | 34 | 8 | 5 | 20 |
| LEWATITE: | | | | | |
| MN | stb | 46 | 6 | 5 | 5 |
| MIH | mb | 48 | 6 | 1 | 10 |
| MI | sb | 51 | 7 | 2 | 14 |
| MII | sb | 72 | 24 | 4 | 14 |
| WOFATITE: | | | | | |
| L 150 | mb | 18 | 3 | 0 | 18 |
| L 160 | mb | 15 | 3 | 2 | 11 |

sstb = sehr stark basisch mb = mittelstark basisch
stb = stark basisch sb = schwach basisch

Tabelle 1: Absorption des nach VEIT(23) präparierten UX in Prozent der Ausgangsaktivität.

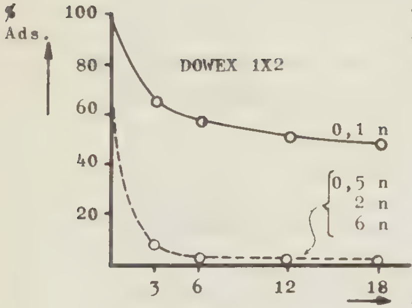



Abb. 1

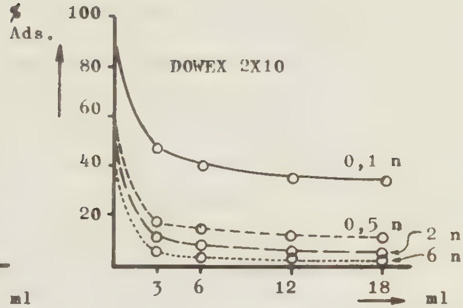



Abb. 2

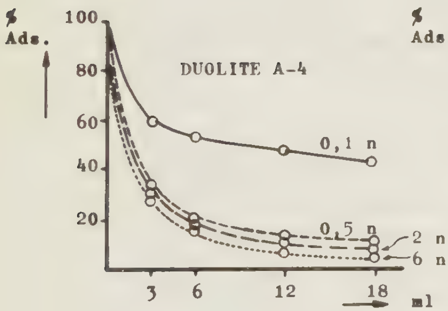



Abb. 3

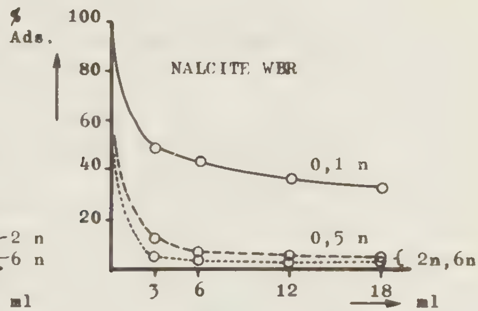



Abb. 4

<u>Abbildungen 1 bis 4</u>:

Absorption des nach VEIT präparierten UX an verschiedenen Austauschern in Prozent. Fraktion 1 und 2 wurden mit jeweils 3 ml, Fraktion 3 und 4 mit jeweils 6 ml Salzsäure entsprechender Konzentration eluiert und auf ein Zählvolumen von 15 ml aufgefüllt.

Kurve: ——— 0,1 n HCl

Kurve: ------- 0,5 n HCl

Kurve: — — — 2 n HCl

Kurve: ·········· 6 n HCl

## 2.12 Diskussion der Beobachtungen

Bei diesen ersten Untersuchungen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

I. (1) An allen untersuchten Anionenaustauscherharzen werden meßbare Mengen von trägerfreiem UX absorbiert (vgl. Tabelle 1).

(2) Durch steigende Salzsäurekonzentration nimmt die Absorption von UX an Anionenaustauscherharzen ab, d.h. die Eluierbarkeit nimmt zu. Die stärkste Absorption von UX wurde aus Lösungen von 0,1 n HCl beobachtet, während sie in 0,5 n HCl schon sprunghaft zurückging. In 2 n und 6 n HCl nahm die Absorption noch weiter ab (vgl. Tabelle 1).

(3) Die Absorption des UX an Anionenaustauscherharzen zeigte Unterschiede bei:

(a) Verschiedener Basizität der Anionenaustauscher (vgl. Tabelle 2).

| Austauscher: | Säure: 0,1n | 0,5 n | 2 n | 6 n HCl |
|---|---|---|---|---|
| Sehr stark basische Harze: | | | | |
| Dowex 1X10 | 26 | 4 | 2 | 6 |
| Amberlite IRA 400 | 15 | 10 | 7 | 4 |
| Permutit ESB 26 | 9 | 3 | 13 | 4 |
| Stark basische Harze: | | | | |
| Dowex 2X4 | 32 | 7 | 4 | 6 |
| Amberlite IRA 410 | 18 | 13 | 6 | 5 |
| Nalcite SAR | 13 | 1 | 4 | 5 |
| Schwach basische Harze: | | | | |
| Dowex 3 | 41 | 10 | 5 | 8 |
| Amberlite IR 45 | 25 | 6 | 4 | 3 |
| Nalcite WBR | 36 | 3 | 5 | 5 |

Tabelle 2: Abhängigkeit der Absorption des nach VEIT (23) hergestellten UX von der Basizität der Anionenaustauscher

(b) Bei Anionenaustauschern verschiedener Herstellungsmethode und Fabrikate (Tabelle 3).

| Säure: HCl<br>Austauscher: | 0,1 n | 0,5 n | 2 n | 6 n |
|---|---|---|---|---|
| **Polymerisationsharze mit Polystyrolmatrix:** | | | | |
| Sehr stark basische Harze: | | | | |
| DOWEX 1X2 | 50 | 6 | 4 | 3 |
| DOWEX 1X10 | 26 | 4 | 2 | 6 |
| NALCITE SBR | - | - | - | - |
| AMBERLITE IRA 400 | 15 | 10 | 7 | 4 |
| Stark basische Harze: | | | | |
| DOWEX 2X4 | 32 | 7 | 4 | 6 |
| DOWEX 2X10 | 36 | 14 | 4 | 1 |
| NALCITE SAR | 13 | 1 | 4 | 5 |
| AMBERLITE IRA 410 | 18 | 13 | 6 | 5 |
| Schwach basische Harze: | | | | |
| DOWEX 3 | 41 | 10 | 5 | 8 |
| NALCITE WBR | 36 | 3 | 5 | 5 |
| AMBERLITE IR 45 | 25 | 6 | 4 | 3 |
| **Polykondensationsharze:** | | | | |
| Stark basisches Harz: | | | | |
| Levatit MN | 46 | 6 | 5 | 5 |
| Mittelstark basische Harze: | | | | |
| LEWATIT MIH | 48 | 6 | 1 | 10 |
| WOFATIT L 150 | 18 | 3 | 0 | 18 |
| WOFATIT L 160 | 15 | 3 | 2 | 11 |
| DUOLITE A-4 | 33 | 8 | 8 | 5 |
| Schwach basische Harze: | | | | |
| AMBERLITE IR 4 B | 28 | 3 | 1 | 9 |
| DUOLITE A-7 | 50 | 15 | 7 | 14 |
| LEWATIT MI | 51 | 7 | 2 | 14 |
| LEWATIT MII | 72 | 24 | 4 | 14 |

Tabelle 3: Abhängigkeit der Absorption des nach VEIT (23) hergestellten UX von der Herstellungsmethode und Fabrikate der Anionenaustauscher.

(c) Unterschiedlichem Vernetzungsgrad (Tabelle 4)

| Austauscher: | Säure: 0,1n | 0,5n | 2 n | 6 n HCl |
|---|---|---|---|---|
| 2 % Divinylbenzol (DVB) :<br>DOWEX 1X2 | 50 | 6 | 4 | 3 |
| 10 % DVB:<br>DOWEX 1X10 | 26 | 4 | 2 | 6 |
| 4 % DVB:<br>DOWEX 2X4 | 32 | 7 | 4 | 6 |
| 10 % DVB:<br>DOWEX 2X10 | 36 | 14 | 4 | 1 |
| 8 % DVB:<br>AMBERLITE IRA 400<br>DUOLITE A-42<br>NALCITE SAR | <br>15<br>10<br>13 | <br>10<br>2<br>1 | <br>7<br>9<br>4 | <br>4<br>3<br>5 |

Tabelle 4: Abhängigkeit der Absorption des nach VEIT hergestellten UX vom Vernetzungsgrad der Anionenaustauscher (durch Zusatz von DVB kann der Vernetzungsgrad verändert werden).

(4) Parallelversuche mit Anionenaustauschern desselben Typs, mit der gleichen UX-Lösung und zur gleichen Zeit waren reproduzierbar (Tabelle 5).

| | Absorption in Prozent | | | |
|---|---|---|---|---|
| Austauscher:<br>Norm. HCl : | Lösung 1 | Lösung 2 | Lösung 3 | Lösung 4 |
| DOWEX 1X2<br>0,1 n HCl | 27<br>26<br>29 | - | - | - |
| PERMUTIT ESB 26<br>2 n HCl | - | 0<br>0 | 5<br>7 | 10<br>8 |

Tabelle 5: Gleichzeitige Parallelversuche zur Absorption von nach VEIT hergestellter UX-Lösung an Anionenaustauschern des gleichen Typs.

## II. Versuche mit neuen Proben von UX-Lösungen nach VEIT zeigten abweichendes Verhalten.

(1) Die in den vorangehenden Abschnitten mitgeteilten Ergebnisse waren Versuche einer Serie mit einer nach VEIT dargestellten UX-Lösung. Um näheren Einblick in die Wechselwirkung zwischen UX und den Anionenaustauschern zu erhalten, mußten neue Versuchsserien durchgeführt werden. Als wichtigste Aufgabe war die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Zur großem Überraschung stellte sich dabei heraus, daß sich die neuen UX-Lösungen gleicher Herstellung ganz anders an den Anionenaustauschern verhielten. Dabei wurden folgende Feststellungen gemacht:

Messungen an Anionenaustauschern desselben Typs, aber mit verschiedenen UX-Präparaten waren in 0,1 n HCl und 0,5 n HCl nicht mehr reproduzierbar (Tabelle 6).

| | Absorption in Prozent | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Austauscher: Norm. HCl | Lsg. 1 | Lsg. 2 | Lsg. 3 | Lsg. 4 | Lsg. 5 |
| DOWEX 1X2 0,1 n HCl | 50 | 7 | 40 | 18 | 42 |
| DOWEX 1X2 0,5 n HCl | 2 | 6 | | | |
| LEWATIT MII 0,5 n HCl | 24 | 10 | | | |

Tabelle 6: Absorption aus verschiedenen nach VEIT hergestellten UX-Präparaten an Anionenaustauschern des gleichen Typs.

(2) Das gleiche gilt für Messungen nach verschieden langen Standzeiten der UX-Lösung vor dem Säulenversuch (Tabelle 7).

| Absorption in Prozent | | | |
|---|---|---|---|
| Austauscher: | Zeit : | | |
| Norm. HCl: | ($t_1$) | ($t_2$) | |
| 0,1 n HCl | | | |
| DOWEX 1X2 | 7 | 40 | |
| DOWEX 1X10 | 7 | 15 | |
| DUOLITE A-4 | 19 | 26 | |
| DUOLITE A-7 | 39 | 43 | |
| DUOLITE A-30 | 19 | 26 | |
| DUOLITE A-42 | 7 | 10 *) | *) $t_2$= 1 d |
| AMBERLITE IR 45 | 25 | 39 | |

Tabelle 7: Abhängigkeit der Absorption der nach VEIT hergestellten UX-Lösungen von der Standzeit der Lösungen vor dem Versuch. ($t_1$: kurz nach der Darstellung; $t_2$: Eine Woche nach der Herstellung).

(3) Das gleiche wurde festgestellt bei analogen Versuchen mit "rückgewonnenen" UX-Lösungen. Hier waren die Ergebnisse ebenfalls nicht reproduzierbar.

Zur Rückgewinnung wurden die UX-haltigen Eluate der Anionenaustauscher eingedampft, die von den Austauschern stammenden organischen Verunreinigungen durch Oxydation zerstört und wiederum in Salzsäure entsprechender Konzentration aufgenommen. Zurückgewonnene UX-Aktivitäten wurden in Wiederholungsversuchen immer stärker absorbiert als frische Präparate (Tabelle 8).

| | Absorption in Prozent | |
|---|---|---|
| Austauscher: 0,1 n HCl : | rückgewonnene Lösung | frische Lsg. (vgl. Tab. 1) |
| Dowex 1X2 | 83 | 50 |
| Dowex 1X10 | 78 | 26 |
| Dowex 2X4 | 75 | 32 |
| Dowex 2X10 | 79 | 36 |
| Amberlite IRA 410 | 75 | 17 |
| Permutit ESB 26 | 76 | 8 |
| Permutit ES 26 | 74 | 9 |
| Lewatit MN | 76 | 46 |
| Lewatit MIH | 67 | 48 |
| Lewatit MI | 64 | 51 |

Tabelle 8: Absorption aus zurückgewonnen UX-Lösungen an Anionenaustauschern zum Vergleich mit frisch hergestellten UX nach VEIT (Werte nach Tabelle 1).

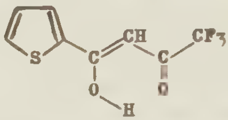
(4) Aus den Versuchsergebnissen dieses Kapitels muß man die Folgerung ziehen, daß die Anionenaustauscher sicher nicht allein für die unterschiedlichen Meßergebnisse verantwortlich waren,

Obwohl alle UX-Lösungen nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, waren offenbar diese Lösungen in ihren Eigenschaften untereinander grundlegend verschieden. Es sollte aus diesen Gründen überprüft werden, ob über eine Änderung der Herstellungsmethode eine Änderung des Verhaltens von UX gegenüber den Anionenaustauschern herbeigeführt werden konnte.

Ausgangspunkt für die Weiterführung der Versuche war die Überlegung, Thorium durch Komplexbildung in eine definierte, stabile Verbindung zu überführen und damit eventuell komplizierte und ungewollte Reaktionen im Tracerbereich zu verhindern. Die Rückgewinnung des Thoriums als vierwertiges Kation müßte so erfolgen, daß die eben vermiedenen Reaktionen nicht mehr eintreten. Für diesen Zweck sollten die Methoden der Solventextraktion geprüft werden.

## 2.20 Darstellung von UX durch Solventextraktion mit TTA

Es gibt eine Reihe von Reagenzien, die mit Thorium Chelatkomplexe bilden, die sich leicht unter definierten Bedingungen aus einer wässrigen Lösung in eine organische Phase extrahieren lassen und umgekehrt durch Veränderung der Bedingungen die Rückextraktion des Thoriums in die wässrige Phase ermöglichen. Als Reagenz wurde das 1,3-Diketon α-Thenoyltrifluoraceton (TTA) gewählt.



α-Thenoyltrifluoraceton (TTA)

α-Thenoyltrifluoraceton wurde von J.C.REID et al. (53) dargestellt und von vielen Autoren (53,54,59-64) untersucht. Es besitzt eine ausgezeichnete Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, seine Komplexe mit Metallen sind ebenfalls gut in der organischen Phase löslich, sofern es sich nicht um zu hohe Konzentrationen handelt, und das Keto-Enol-Gleichgewicht liegt auch in schwach sauren Lösungen noch weitgehend auf der Seite der Enolform. Die Extraktion des Thoriums mit TTA erfolgt bei einem pH-Wert $\geq 1$ (63) quantitativ und rasch, während in stärker sauren Lösungen die Extrahierbarkeit schnell gegen Null zurückgeht (Abbildung 5).

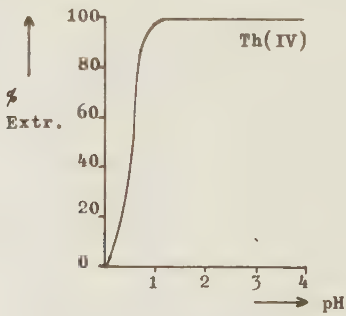



Abbildung 5: Extraktion von Thorium aus verdünnter Salpetersäurelösung durch ein äquivalentes Volumen einer 0,25 molaren TTA/Benzol-Lösung als Funktion des pH-Wertes (F.HAGEMANN (54)).

Aus diesem Grunde lassen sich viele Ionen vom Thorium schnell und wirkungsvoll abtrennen. Allerdings ist bei der Extraktion des Thoriums eine genaue pH-Wert-Kontrolle wesentlich. Bei der Bildung des Chelatkomplexes geht nämlich die Wasserstoffionenkonzentration mit der 4. Potenz in die Gleichung ein:

$$K = \frac{[ThTTA_4]_{org.} \cdot [H^+]^4_{aq}}{[Th^{4+}]_{aq} \cdot [HTTA]^4_{org.}}$$

Der K-Wert für Thorium ($Th^{4+}$) beträgt K = 6,3 (62). Zum Vergleich ist der K-Wert für Uran ($UO_2^{2+}$) praktisch gleich Null ( K = 0,001 (62) ).

Die Extraktion des Thoriums wird am zweckmäßigsten aus verdünnten Säuren wie $HNO_3$, HCl und $HClO_4$ vorgenommen. Unter den erforderlichen Bedingungen spielt die Komplexbildung des Thoriums mit diesen Säuren keine Rolle und bleibt ohne Einfluß auf den Extraktionsvorgang.

Die Extraktion von Tracermengen Thorium aus konzentrierten Uranlösungen erfolgt allerdings nicht zufriedenstellend (64). Daher ist eine Vortrennung Th/U günstig, bei der mit konventionellen Methoden die Hauptmenge an Uran abgetrennt wird. Die darauf folgende Endreinigung des Thoriums von geringen Uranmengen kann dann mit der TTA-Extraktion vorteilhaft durchgeführt werden.

Die Bedingungen einer guten Vortrennung sind bei der VEIT-schen Methode gegeben, wo im Filtrat nach dem Auskristallisieren des Natriumuranylacetats neben dem gesamten $^{234}Th$ (UX) nur wenig Uran zurückbleibt.

Durch dreimalige Extraktion der acetathaltigen Lösung mit TTA kann nun die gesamte UX-Menge neben Spuren von Uran in die organische Phase überführt werden. Durch Waschen der organischen Phase mit 0,05 n Säure werden auch diese Uranspuren entfernt. Der Thorium-TTA-Komplex läßt sich dann leicht mit starker Salzsäure zerstören ( 6 n HCl) und das Thorium in die wässrige Phase zurückextrahieren.

Der Gang der Extraktion wurde durch Messung der einzelnen Zwischenstufen in einem Beispiel verfolgt.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

| Extraktion Nr. | Prozent UX in der wässrigen Phase verblieben |
|---|---|
| 1 | 2,6 |
| 2 | 0,6 |
| 3 | 0,24 |

Tabelle 9: Prozent UX von einer Ausgangsaktivität, die nach jeder Extraktion in der wässrigen Phase verblieben sind.

Nach dreimaliger Rückextraktion mit 6 n HCl war das UX wiederum praktisch vollständig in die wässrige Phase überführt.

## 2,21 Ergebnisse an den Anionenaustauschern

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der mit TTA extrahierten UX-Lösungen wurde von den bisher untersuchten Austauschern der Anionenaustauscher Amberlite IRA 410 ausgewählt. Dieser Austauscher ist stark basisch und hat als Matrix Polystyrol mit einem Vernetzungsgrad von 8 % (DVB) (s.a. Exp. Teil, S.52). Dieser Austauscher ist für die Absorption von Thorium aus verschiedenen Säuren schon häufig untersucht worden (28,30).

Die UX-Lösungen wurden teils direkt aus Uranylnitrat bzw. Natriumuranylacetat, teils nach verschiedenen Stufen der Vortrennung vom Uran nach VEIT durch Extraktion des Thoriums mit TTA und anschließende Rückextraktion mit 6 n HCl gewonnen. Die rückextrahierte Lösung wurde unter einer IR-Lampe zur Trockne eingedampft, mit 0,1 n HCl aufgenommen und anschließend der Säulenversuch unternommen.

Im einzelnen wurden folgende Präparate untersucht:

### (a) Direkte Extraktion aus Uranylsalzen

**Ausgang: $UO_2(NO_3)_2$-Lösung**

Eine direkte Extraktion des $UX_1$ mit TTA aus Uranylnitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert wurde (pH = 1,5), ergab ein UX-Präparat, das eine Absorption von 15 % am Austauscher Amberlite IRA 410 hatte.

**Ausgang: $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$-Lösung**

Derselbe Versuch wurde mit einer UX-Lösung durchgeführt, die nach der gleichen Methode aus einer Uranylacetatlösung (salpetersauer, pH = 1,5) gewonnen wurde. Das hieraus gewonnene UX-Präparat hatte an Amberlite IRA 410 eine Absorption von 8 %.

### (b) Extraktion nach teilweiser Vortrennung nach VEIT (23)

**Ausgang: Filtrat nach Auskristallisieren des $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$**

Nach dem Umkristallisieren des $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ wird das Filtrat direkt mit TTA extrahiert. Erstaunlicher Weise war hier die Absorption recht hoch, sie betrug 30 % der Ausgangsaktivität.

Ausgang: Ammonuranatfällung

Nach dem Umkristallisieren des Natriumuranylacetats wird aus dem Filtrat mit Ammoniak Uranat gefällt, die Fällung in konz. HCl gelöst, eingedampft, in 0,05 n $HNO_3$ aufgenommen und mit TTA extrahiert. Das hieraus gewonnene UX-Präparat wurde von Amberlite IRA 410 zu 16 % absorbiert.

(c) Extraktion nach vollständiger Abtrennung nach VEIT (23)

Ein UX-Präparat, das durch eine vollständige Abtrennung aus $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ nach VEIT (23) dargestellt worden war, wurde mit TTA extrahiert. Das so hergestellte UX-Präparat hatte am Amberlite IRA 410 nur noch 4 % Absorption.

Die Absorptionswerte lassen sich durch gleichzeitige Parallelversuche mit derselben Lösung ohne weiteres reproduzieren (vgl. Kap. 2.12).

### 2.22 Diskussion der Beobachtungen

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit der in Tabelle 1 für den gleichen Austauscher aufgeführten Absorption des nach VEIT präparierten UX (18 % Absorption) zeigt, daß sowohl die direkte Extraktion des Thoriums mit TTA aus Uranylsalzlösungen als auch die Extraktion aus den nach VEIT hergestellten Lösungen UX-Präparate liefert, die wesentlich weniger absorbiert werden. Dieses Resultat scheint deutlich darauf hin zu weisen, daß die Präparation der UX-Lösungen von entscheidendem Einfluß auf das Absorptionsverhalten des Thoriums ist. Im Folgenden wurde nun versucht, ein Verfahren zur Herstellung eines UX-Präparates zu erarbeiten, mit dem reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten sind.

## 2.30 Darstellung von radiochemisch und chemisch reinem UX durch ein modifiziertes Verfahren

Nach den im vorherigen Kapitel gewonnenen Erfahrungen schien es möglich, durch Änderung und Kombination der bisher beschriebenen Verfahren ein UX-Präparat herzustellen, das von dem stark basischen Austauscher Amberlite IRA 410 nur noch sehr geringfügig oder überhaupt nicht mehr absorbiert wird. Dieses Präparat sollte dann an allen schon früher untersuchten Austauschertypen geprüft werden.

Aus diesen Experimenten haben sich drei Methoden als erfolgreich erwiesen:

(1) Natriumuranylacetat wird umgefällt (Vortrennung nach VEIT) und das Filtrat mit TTA extrahiert. Eventuell mitextrahiertes Uran wird n i c h t mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, sondern zusammen mit dem Thorium durch 6 n HCl rückextrahiert. Dieser Lösung werden 3 Tropfen einer 10 % igen Uranylnitratlösung als Träger zugesetzt, die Lösung eingeengt, verdünnt und anschließend mit Urotropin das Uranat gefällt. Die Fällung wird in 6 n HCl gelöst, die Lösung eingeengt und mit Wasser auf 0,05 n HCl verdünnt. Die so gewonnene Lösung wird wiederum in der beschriebenen Weise mit TTA extrahiert und Thorium mit 6 n HCl rückextrahiert. Ein solches Präparat zeigt in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 eine Absorption von 0,5-1 %.

(2) Der nach (1) erhaltene Urotropinniederschlag wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung über einen Anionenaustauscher Nalcite SAR gegeben (vgl. VEIT-sches Verfahren). UX wird dann wie früher beschrieben mit konzentrierter Salzsäure eluiert, das Eluat bis auf 0,05 n HCl verdünnt, mit TTA extrahiert und wie üblich weiterverarbeitet. Ein solches UX-Präparat zeigt in 0,1 n HCl am Amberlite IRA 410 k e i n e Absorption mehr.

(3) Natriumuranylacetat wird umgefällt (Vertrennung nach VEIT) und das Thorium mit TTA extrahiert. Eventuell mitextrahiertes Uran wird nicht ausgewaschen, sondern zusammen mit dem Thorium durch 6 n HCl zurückextrahiert (vgl.(1) ).

Diese Lösung wird eingeengt, auf 0,05 n HCl verdünnt und wiederum mit TTA extrahiert. Die organische Phase wird zur Entfernung von Uran mit 0,05 n HCl gewaschen, anschließend Thorium mit 6 n HCl rückextrahiert. Dieser Schritt wird noch einmal wiederholt, also eine dritte TTA-Extraktion durchgeführt.

Ein solches UX-Präparat zeigt in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 k e i n e Absorption mehr !

Verfahren (2) und (3) eignen sich auch zur Rückgewinnung des UX aus bereits gebrauchten Lösungen oder zur Nachreinigung des durch direkte Extraktion aus Uranylsalzen gewonnenen UX (Kapitel 2.21, (a) ).

## 2.31 Ergebnisse an den Anionenaustauschern

Mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verfahren (2) bzw. (3) waren nun erstmalig Lösungen zur Hand, aus denen zumindest am Austauscher Amberlite IRA 410 kein UX mehr absorbiert wurde. Diese Lösungen wurden nun nach jeweiligem Test am Amberlite IRA 410 verwandt, um alle bereits früher getesteten Anionenaustauscher auf ihr Absorptionsverhalten zu untersuchen. In der Tabelle 10 sind die Ergebnisse dieser Prüfung in 0,1 n und 0,5 n HCl zusammengestellt und nochmals mit den früher mitgeteilten Ergebnissen der Tabelle 1 verglichen. Die Versuche in 2 n und in 6 n HCl wurden deshalb nicht wiederholt, da hier die Absorption von UX auch aus anderen Präparaten nur gering ist und die früher beschriebenen Effekte in 0,1 n und 0,5 n HCl besonders charakteristisch waren.

| Säure: Norm. HCl | | 0,1 n | 0,5 n |
|---|---|---|---|
| AAT-Type und Fabrikat | Basizität | Absorption in Prozent | |
| **DOWEX:** | | | |
| 1X2 | sstb | 0 (50) | 0 ( 6) |
| 1X10 | sstb | 0 (26) | 0 ( 4) |
| 2X4 | stb | 0 (32) | 0 ( 7) |
| 2X10 | stb | 9 (36) | 6 (14) |
| 3 | sb | 3 (41) | 0 (10) |
| 4 | sb | 0 (11) | 0 - |
| **AMBERLITE:** | | | |
| IRA 400 | sstb | 0 (15) | 0 (10) |
| IRA 401 | sstb | 2 (15) | 0 ( 8) |
| IRA 410 | stb | 0 (18) | 0 (13) |
| IR 4 B | sb | 5 (28) | 5 ( 3) |
| IR 45 | mb | 7 (25) | 1 ( 6) |
| **DUOLITE:** | | | |
| A-4 | mb | 4 (33) | 1 ( 8) |
| A-7 | sb | 26 (50) | 20 (15) |
| A-30 | mb | 6 (36) | 8 ( 2) |
| A-42 | sstb | 3 (10) | 1,5( 2) |
| A-102 D | mb | 5 (20) | 2 ( 3) |
| **NALCITE:** | | | |
| SAR | stb | 3 (13) | 0 ( 1) |
| SBR | sstb | 0 - | 0 - |
| WBR | sb | 2 (36) | 1 ( 3) |
| **PERMUTITE:** | | | |
| ESB 26 | ssbb | 0 ( 9) | 0 ( 3) |
| ES 26 | stb | 3 ( 9) | 0 ( 2) |
| E 7 P | sb | 21 (34) | 7 ( 8) |
| **LEWATITE:** | | | |
| MN | stb | 17 (46) | 4 ( 6) |
| MIH | mb | 17 (48) | 4 ( 6) |
| MI | sb | 28 (51) | 13 ( 7) |
| MII | sb | 36 (72) | 28 (24) |
| **WOFATITE** | | | |
| L 150 | mb | 10 (18) | 1 ( 3) |
| L 160 | mb | 25 (15) | 3 ( 3) |

sstb = sehr stark basisch  mb = mittelstark basisch
stb = stark basisch  sb = schwach basisch

**Tabelle 10:** Absorption des nach einem kombinierten Verfahren hergestellten UX in Prozent der Ausgangsaktivität. In Klammern die Werte aus Tabelle 1 des nach VEIT hergestellten UX.

2.32 <u>Diskussion der Beobachtungen</u>

In Analogie zum Abschnitt 2.12 lassen sich die in Tabelle 10 zusammengestellten Beobachtungen mit dem neuen UX-Präparat aufgliedern:

(1) Von den meisten untersuchten Austauscherharzen in 0,1 n und 0,5 n HCl nur noch geringe Mengen an UX absorbiert.

(2) Wie früher beschrieben nimmt die Absorption mit steigender Säurekonzentration ab.

(3) a) Die Absorption des UX an sehr stark basischen und stark basischen Anionenaustauschern mit gleicher Matrix ist praktisch Null, nur an den schwach basischen Austauschern desgleichen Typs findet man noch geringe Absorption (Tabelle 11).

| Säure: | 0,1 n | 0,5 n HCl |
|---|---|---|
| Austauscher: | Absorption in Prozent | |
| DOWEX 3 | 3 | 0 |
| AMBERLITE IR 45 | 7 | 1 |
| NALCITE WBR | 2 | 1 |
| DOWEX 4 | 0 | 0 |

Tabelle 11: Absorption der nach 2.30 hergestellten UX-Lösung an einigen schwach basischen Anionenaustauschern

b) Die Absorption des UX ist weiterhin abhängig von der Herstellungsmethode. Während Austauscher auf Polystyrolbasis praktisch kein UX absorbieren, zeigen die Austauscher aus Phenol-Formaldehydkondensaten eine deutliche Absorption (Tabelle 12).

| Säure: | 0,1 n | 0,5 n HCl |
|---|---|---|
| Austauscher: | | |
| Polystyrolharze: | | |
| DOWEX 1X10 | 0 | 0 |
| DOWEX 2X4 | 0 | 0 |
| DUOLITE A-42 | 3 | 1,5 |
| PERMUTIT ES 26 | 3 | 0 |
| DOWEX 3 | 3 | 1 |
| Phenol-Formaldehyd-Kondensate: | | |
| DUOLITE A-7 | 26 | 20 |
| LEWATIT MI | 28 | 13 |
| LEWATIT MII | 36 | 28 |
| WOFATIT L 160 | 25 | 4 |

Tabelle 12: Absorption der nach 2.30 hergestellten UX-Lösung an Austauscherharzen verschiedener Herstellungsmethode

c) Es sind keine Unterschiede des Absorptionsverhaltens der Austauscher in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad mehr festzustellen (vgl. Tabelle 4 und 10).

(4) Die Ergebnisse verschiedener Versuchsserien mit verschiedenen UX-Lösungen sind reproduzierbar. Ein Einfluß der Standzeit der Lösung auf das Ergebnis ist ebenfalls nicht mehr festzustellen.

Nach Verfahren (2) oder (3), Abschnitt 2.30 behandelte, rückgewonnene Lösungen verhalten sich wie frische Lösungen.

## 3. Analogieversuche mit Radiothor ($^{228}Th$)

Die bisher beschriebenen Versuche wurden ausnahmslos mit dem Thoriumisotop $^{234}Th$ ($UX_1$) durchgeführt. Nach der Ausarbeitung der dafür im Abschnitt 2.30 beschriebenen Präparationsverfahren (2) und (3) interessierte nun auch das Absorptionsverhalten der Lösungen anderer Thoriumisotope.

Für diese Untersuchungen wurde das Isotop $^{228}Th$ (RdTh; $\tau$ = 1,9 a; Glied der natürlichen Thorium-Zerfallsreihe) gewählt. Dieser Strahler ist in praktisch trägerfreier Form im Handel erhältlich, sodaß Vortrennungen von Uran entfallen.

Meßtechnisch sind gegenüber den Versuchen mit $UX_1$ einige Besonderheiten zu beachten:

$^{228}Th$ ist ein $\alpha$-Strahler und deshalb durch Messung aus Lösung bei Grenzschichtdicke mit dem Endfensterzählrohr nicht direkt zu bestimmen. RdTh steht jedoch nach genügend langer Zeit mit seinen Folgeprodukten im Gleichgewicht (vgl. Abbildung 6, Thorium-Zerfallsreihe).

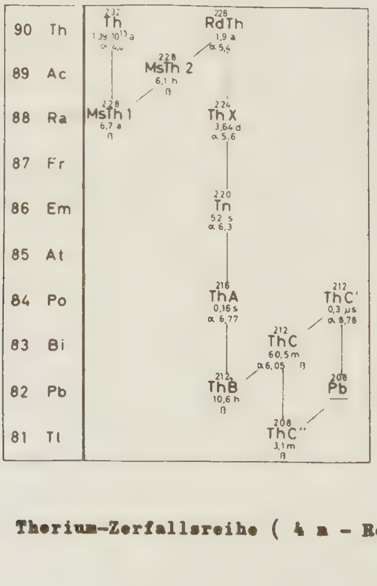



**Abbildung 6: Thorium-Zerfallsreihe ( 4 n - Reihe )**

* Unter diesen Tochternukliden sind ThB ($^{212}Pb$), ThC ($^{212}Bi$) und ThC" ($^{208}Tl$) $\beta$-Strahler, die wiederum leicht zu messen sind. Die längste Halbwertszeit unter den Tochternukliden hat das ThX ($^{224}Ra$; $\tau$ = 3,64 d), sodaß nach ca. 24 d (6,6$\tau$) praktisch radioaktives Gleichgewicht zwischen RdTh und seinen Tochternukliden zu 99 % besteht. Mißt man RdTh-Lösungen nach dem Säulenversuch, dann muß man bis zur erneuten Gleichgewichtseinstellung warten und die Absorption durch Vergleich mit der Aktivität der Ausgangslösungen ermitteln, da unter den Tochternukliden des RdTh z.B. ThC in 0,5 n HCl an Anionenaustauschern absorbiert bleibt (6,7 und 65,66).

## 3.1 Verhalten verschiedener RdTh-Lösungen an Anionenaustauschern

Die Versuche mit Radiothorlösungen wurden in gleicher Weise wie mit UX durchgeführt. Zunächst wurde das Absorptionsverhalten einer unbehandelten Lösung von RdTh in 0,5 n HCl an verschiedenen Austauschern untersucht. Parallel dazu wurde die RdTh-Vorratslösung, die geringe Spuren Eisen enthielt, einer Vorreinigung unterworfen. Die Lösung wurde eingedampft und in 6 n HCl über den Anionenaustauscher Nalcite SAR gegeben. Dabei wird Eisen als Chlorokomplex absorbiert, Thorium eluiert. Das Eluat wurde eingedampft, in 0,05 n HCl aufgenommen und mit TTA extrahiert. RdTh wurde dann in der üblichen Weise mit 6 n HCl rückextrahiert, eingedampft und eine Lösung in 0,5 n HCl hergestellt. Da bei der TTA-Extraktion auch die Tochternuklide vom Thorium abgetrennt waren, mußte die Lösung vor den Versuchen bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts (ca. 24 Tage) aufbewahrt werden.

An einigen ausgewählten Austauschern wurde das Absorptionsverhalten sowohl der RdTh-Stammlösung als auch der mit TTA extrahierten Lösung geprüft. In Tabelle 13 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt:

| | Absorption in Prozent | |
|---|---|---|
| Säure: 0,5 n HCl | RdTh-Stammlösung | Mit TTA aufbereitete RdTh-Lsg. |
| AAT: | | |
| DOWEX 1X10 | 58 | 6 ( 4) |
| DOWEX 3 | 42 | 25 (10) |
| DOWEX 4 | 84 | 46 ( -) |
| AMBERLITE IRA 410 | 17 | 16 (13) |
| AMBERLITE IR 45 | 87 | 52 ( 6) |
| DUOLITE A-7 | 56 | 38 (15) |
| DUOLITE A-42 | 49 | 23 ( 2) |
| NALCITE SBR | 25 | 14 ( -) |
| NALCITE WBR | 8 | 10 ( 3) |
| PERMUTIT ESB 26 | 8 | 4 ( 3) |
| PERMUTIT E 7 P | 27 | 25 ( 8) |
| LEWATIT MII | 58 | 37 (24) |

Tabelle 13: Absorption von RdTh an Anionenaustauschern in Prozent. (Zum Vergleich sind in Klammern die entsprechenden Werte der Tabelle 1 — UX-Lösung nach VEIT — eingefügt).

Die Tabelle 13 zeigt, daß aus der RdTh-Stammlösung eine noch stärkere Absorption an Anionenaustauschern auftritt als bei nach VEIT präparierten UX (vgl. Tabelle 1). Aber selbst die mit TTA extrahierte Lösung wird zwar gegenüber der Stammlösung in fast allen Fällen weniger absorbiert, liegt damit jedoch immer noch klar über der Absorption aus den nach VEIT hergestellten UX-Präparaten.

## 3.2 Verhalten von Mischungen UX - RdTh am Anionenaustauschern

Die Erfahrungen, die bei der Extraktion der RdTh-Lösung mit TTA gewonnen wurden, ermöglichen eine Untersuchung des Verhaltens einer Mischung der beiden Thoriumisotope $UX_1$ und RdTh. Unmittelbar nach der Extraktion von RdTh mit TTA liegt nämlich eine RdTh-Lösung vor, die frei von allen Folgeprodukten ist und daher unter den gegebenen Meßbedingungen die Aktivität Null besitzt. Erst die Nachbildung der Tochternuklide des RdTh mit $\tau_{ThX} = 3{,}64$ d läßt im $\beta$-Zählrohr meßbare Isotope entstehen (s.o.). Eine Mischung aus durch Extraktion mit TTA frisch bereiteter RdTh-Lösung und UX zeigt daher nur die $\beta$-Aktivität des UX, dessen Absorption am Anionenaustauscher durch Messung unmittelbar nach der Elution somit leicht bestimmt werden kann. Nach einigen Wochen, wenn das radioaktive Gleichgewicht der RdTh-Reihe weitgehend eingestellt ist, mißt man dann eine Zählrate, die sich aus der des eluierten RdTh ( + Folgeprodukte) und des eluierten UX (korregiert für den Zerfall mit $\tau = 24{,}1$ d) zusammensetzt. Aus diesen Werten und der Gesamtaktivität der gleichen Mischung, die keinem Säulenversuch unterzogen wurde (Kontrollösung), läßt sich die Gesamtabsorption aus der gemischten Lösung und die Absorption beider Thorium-Isotope berechnen. Das Ergebnis dieses Versuches ist verblüffend, wie man gleich sehen wird.

Das Experiment wurde im einzelnen folgendermaßen durchgeführt:

(1) Eine UX-Lösung in 0,5 n HCl wurde nach dem in Abschnitt 2.30 unter (2) beschriebenen, modifizierten Verfahren hergestellt. Diese Lösung wurde aliquotiert:
Ein Teil als Kontrolle für die Aktivitätsmessung;
ein Teil für den Säulenversuch mit reiner UX-Lösung;
ein Teil für die Mischung mit RdTh.

(2) Eine RdTh-Lösung in 0,5 n HCl wurde durch TTA-Extraktion der mit Nalcite SAR und TTA-Extraktion vorgereinigten RdTh-Gleichgewichtslösung (vgl. Abschnitt 3.1 und Tabelle 13) hergestellt. Diese Lösung wurde ebenfalls aliquotiert:
Ein Teil als Kontrolle für die Aktivitätsmessung;
ein Teil für den Säulenversuch mit reiner RdTh-Lösung;
ein Teil für die Mischung mit UX.

(3) Eine Mischlösung aus (1) und (2) wurde so hergestellt, daß in gleichen Volumina beider Lösungen etwa die gleiche Aktivität war (je ≈10000 cpm/ml). Die Aktivität der RdTh-Lösung mußte dazu vor der Extraktion gemessen werden. Die Mischlösung wurde aliquotiert:
Ein Teil als Kontrolle für die Aktivitätsmessung;
ein Teil für den Säulenversuch.

Für die Versuche wurden die Austauscher Dowex 4 und Amberlite IR 45 (beide schwach basisch) mit Polystyrol-Matrix gewählt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der Tabelle 14 zusammengefaßt. Für die zahlenmäßige Berechnung vgl. Exp. Teil.

| Säure: 0,5 n HCl | Absorption in Prozent | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | Mischung | | |
| AAT : | UX | RdTh | UX | RdTh | $\sum$ Th |
| DOWEX 4 | 3 | 39 | 10,3 | 8,7 | 19 |
| AMBERLITE IR 45 | 1,5 | 54 | 10,6 | 6,7 | 17,3 |

Tabelle 14: Absorption reiner UX- und RdTh-Lösung und deren Mischung an Anionenaustauschern in Prozent.

Das erstaunliche Resultat dieses Experiments ist, daß die Absorption des UX in der Mischung gegenüber der reinen Lösung, hier angestiegen ist, während die Absorption des RdTh aus der Mischung gegenüber der reinen Lösung recht erheblich abgenommen hat. Die Gesamtabsorption an Thorium bleibt bei der Mischung unter dem Mittelwert aus beiden reinen Lösungen. Eine Deutung dieses Effektes konnte bisher nicht gefunden werden, zumal der Versuch, der recht lange Zeit in Anspruch nimmt, nicht wiederholt wurde.

## 4. Gesamtdiskussion

### 4.1 Folgerungen aus den Versuchsergebnissen

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die Versuche und ihre Ergebnisse geschildert wurden, sollen hier abschließend einige Betrachtungen über das Verhalten trägerfreier Lösungen des Thoriums im Tracerbereich angestellt werden. Es wurde in den Versuchsserien festgestellt, daß z.B. nach einem einheitlichen Verfahren hergestellte UX-Lösungen, je nach ihrer "Vergangenheit" (d.h. je nach chemischen Operationen, Alter und Azidität) an Anionenaustauschern mit definierten chemischen Eigenschaften ein voneinander unterschiedliches Verhalten zeigten. Am auffallendsten waren dann Versuche mit den aus Eluaten zurückgewonnenen UX-Lösungen, die in der Höhe der Absorption an den Anionenaustauschern alle anderen Werte übertrafen.

Genauso überraschend war das Verhalten von RdTh-Lösungen, die nach dem TTA-Verfahren gereinigt wurden und von den Anionenaustauschern wider Erwarten stark absorbiert wurden. Dies war insofern völlig überraschend, als doch ein modifiziertes Verfahren mit TTA bei der Präparation von UX-Präparaten zu einheitlichen Ergebnissen führte und die Absorption des UX an gewissen Austauschertypen gleich Null bzw. gering war.

Am erstaunlichsten aber war das Ergebnis der Untersuchung eines Gemisches zweier Thorium-Isotope ($^{234}$Th und $^{228}$Th) an Anionenaustauschern, bei dem sich die Mischung den Anionenaustauschern gegenüber ganz anders verhielt als die Ausgangslösungen der beiden Thorium-Isotope. Während die reine Ausgangslösung des UX in diesem Versuch nur gering von den geprüften Anionenaustauschern absorbiert wurde und von der reinen Ausgangslösung des RdTh relativ viel absorbiert wurde, war die Absorption des Gemisches an den geprüften Anionenaustauschern noch unter dem Mittelwert aus beiden Werten der reinen Ausgangslösungen. D.h. für UX war als Folge der Vermischung mit RdTh eine Verschlechterung der Eluierbarkeit festzustellen, für RdTh eine wesentliche Verbesserung.

Die Tatsache, daß in verdünnter Salzsäure Lösungen des UX und auch des RdTh von einander gegenüber den Anionenaustauschern in ihrem Verhalten abweichen und auch die Einzellösungen in einem kurzen Zeitraum sich verändern, erinnert an Lösungen mit "individuellem" Charakter. Dies würde bedeuten, daß das Thorium in einer Lösung nicht mit dem einer zweiten vergleichbar ist. Damit wäre eine chemische Gleichheit der Isotope in Frage gestellt. Da dies aber nicht sein kann, muß man folgern, daß während der Präparation der Einzellösungen des UX und auch des RdTh nach der Abtrennung vom Uran und der anschließenden Darstellung der verdünnten salzsauren Lösungen der Nuklide komplizierte chemische Prozesse ablaufen, deren Eigenart noch nicht geklärt ist. Es müssen Reaktionen der Thoriumionen in ihrem Lösungsmedium sein, die anscheinend so ausgeprägt nur in den Konzentrationen des Tracerbereiches vor sich gehen. Zur endgültigen Klärung dieser Phenomene müssen physikalisch-chemische Messmethoden herangezogen werden. Der Grund ist offenbar in einer komplizierten Thoriumchemie zu suchen, wie sie augenblicklich noch nicht zu überschauen ist. Welche Anhaltspunkte zum Vergleichen können augenblicklich diskutiert werden und welche ähnlichen Erscheinungen sind bekannt?

## 4.2 Thorium in wässrigen Lösungen

### 4.21 Darstellung von Thorium-Chloridhydraten

Die Darstellung reiner Thoriumsalze ist unter Umständen schwierig (67). Im Falle des Systems $Th/HCl/H_2O$ sind z.B. vier Salze mit unterschiedlichem Hydratwassergehalt bekannt ($ThCl_4 \cdot 8H_2O$, $ThCl_4 \cdot 7H_2O$, $ThCl_4 \cdot 4H_2O$ und $ThCl_4 \cdot 2H_2O$). Die Darstellung der einzelnen Salze mit definiertem Hydratwassergehalt ist temperaturabhängig und schwierig. Wird bei der Präparation 100°C überschritten, so gehen die Thoriumchloridhydrate leicht in die Oxychloride über, die ihrerseits in höher molekulare nicht definierte Verbindungen übergehen können. Wenden wir diese Erfahrung auf die Präparation der trägerfreien Tracerlösungen an, so wäre durch eine örtliche Überhitzung es denkbar, daß die Reindarstellung definierter Lösungen von Thoriumchlorid im Tracerbereich auf Schwierigkeiten stößt.

## 4.22 Thoriumionen in wässrigen Lösungen

Wie verhält sich Thorium nun in Lösung ? Als hochgeladenes positives Metallion unterliegt das Thorium einer ausgeprägten Wechselwirkung mit Wasser und vielen anderen Anionen. Demgemäß zeigt es große Neigung zur Komplexbildung. Bei der Bildung des Thoriumions umgibt sich Thorium sofort mit einer großen Hydrathülle. Aus dem Dialysenkoeffizient (68) der Thoriumionen in wässriger Lösung wurden die Ionengewichte für den Aquometallkomplex berechnet. Aus diesen Werten ließ sich die Anzahl Wassermoleküle, die zur Bildung des Aquokomplexes nötig sind, berechnen und ebenfalls die Anzahl elektrostatisch gebundener Wassermoleküle, die zur Hydratisierung des Aquometallkomplexions nötig sind. Es ergaben sich für den Aquometallkomplex 12 $H_2O$ und zur Hydratisierung 49 $H_2O$-Moleküle.

## 4.3 Hydrolyse der höherwertigen Metallionen

Es ist daher nicht verwunderlich, daß Thorium genauso wie andere höherwertige Metalle, etwa wie Zr, Hf, $U^{IV,VI}$, einer ausgeprägten Hydrolyse unterliegen. An dieser Stelle soll nun eine Betrachtung der Hydrolyseerscheinungen bei den Metallen Zr, Hf und Th angeschlossen werden.

Zirkonyl-, Hafnyl-, Thorium- und Uran(IV,VI)-Salze hydrolysieren und zeigen in wässriger Lösung deutlich saure Reaktion, z.B. liegen die pH-Werte für Thorium- und für Uranylsalzlösungem um pH = 3 . Während in konzentrierteren Salzlösungen und angesäuerten Lösungen die Hydrolyse zurückgedrängt wird, liegen die Verhältnisse in stark verdünnten Lösungen etwas anders. Hier finden komplizierte Reaktionsvorgänge statt, die zu komplexen Aggregationen der Hydrolyseprodukten führen können. Besonders ausgeprägt müssen aber dann diese Erscheinungen im Konzentrationsbereich der Radiotracer beobachtet werden. Dazu kommt als erschwerender Faktor die "Trägerfreiheit" dieser Lösungen. Es erscheint deshalb verständlich, wenn aus der Fülle von Literaturangaben es äußerst schwierig ist, zu einer einheitlichen Auffassung über die Hydrolyse dieser Metalle zu kommen, zumal hier oft widerspruchsvolle Meinungen vorliegen.

Die Hydrolysereaktion soll zunächst allgemein, ohne den Aquokomplex bzw. die Hydratisierung mit einzubeziehen, formuliert werden:

$$\left[Me^{IV}\right]^{4+} + 4\,H_2O \rightleftharpoons \left[Me^{IV}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]^{2+} + 2\left[H_3O\right]^{+}$$

$$\downarrow$$

$$\left[Me^{IV}(OH)_2\right]^{2+} \longrightarrow \left[Me^{IV}O\right]^{2+} + H_2O$$

( $\left[Me^{IV}O\right]^{2+}$ z.B. für den Fall des Zirkonylions).

Oder allgemein:

$$\left[Me^{IV}\right]^{Z+} + n\,H_2O \rightleftharpoons \left[Me^{IV}(OH)_n\right]^{(Z-n)+} + n\left[H^{+}\right]$$

D.h. durch Eintritt von $OH^-$ bzw. $O^{2-}$-Ionen in die koordinative Sphäre der Metallionen werden $\left[H^+\right]$-Ionen gebildet. Bei fortschreitender Hydrolyse werden über O- bzw. OH-Brücken kettenartig aufgebaute Mehrkernkomplexe gebildet. Diese höheren Hydrolyseprodukte treten bei den Metallen Zr, Hf unf Th mit unterschiedlicher Häufigkeit und Kettenlänge auf, die aber stark von den Bedingungen des Lösungsmediums abhängig sind. Zur Untersuchung dieser polymeren Hydrolyseprodukte wurden eine Reihe von physikalisch-chemischen Methoden herangezogen (69-73):

(1) Messungen der Diffusion
(2) Messungen der Wanderung im elektrischen Feld
(3) Verhalten an Ionenaustauschern (72)
  (a) Messungen der Diffusion in das Austauscherkorn
  (b) Messung der Ladung der Teilchen, die absorbiert werden
  (c) Anionische Formen
(4) Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge (70)
(5) Messungen mit Ultrafiltration (71,73)

Es wurde festgestellt, daß in den Lösungen Gemische aller möglichen Hydrolyseprodukte vorliegen, deren Häufigkeit von der Art des Metallions und den Bedingungen des Lösungsmediums abhängig sind.

4.31 Hydrolyse des Zirkoniumions

Von den drei Elementen Zr, Hf und Th neigt das $Zr^{IV}$ am stärksten zur Hydrolyse. Bei allen Untersuchungen am Zr konnte in wässrigen und mineralsauren Lösungen unter keinen Bedingungen ein $Zr^{4+}$-Ion nachgewiesen werden. $Zr^{IV}$ tritt in allen Fällen in der Form des Zirkonylions $[Zr^{IV}O]^{2+}$ auf (69). Dazu kommt, daß selbst in mineralsauren Lösungen bis z.B. 6 n mineralsauer (69) die Hydrolyse bei $[Zr^{IV}O]^{2+}$, also dem monomeren, ersten Hydrolyseprodukt nicht stehen bleibt, sondern zu Produkten mit höherem Polymerisationsgrad N weitergeht (N = Polymerisationsgrad, Zahl der Metallionen in einem polymeren Aggregat (74) ). An dieser Stelle sei auf die Hydrolyse durch Alterung und Erwärmem in z.B. Zirkonylchlorid-Lösungen hingewiesen (75).

Von B.A.J. LISTER und Mitarbeitern (69) wurden bis zu 6 n mineralsaure Zirkonyllösungen (HCl, $HClO_4$, $HNO_3$ und $H_2SO_4$) mit $^{95}Zr$ als Indikator untersucht. Sie stellten mehrkernige Hydrolyseprodukte des Zirkons in ihren Lösungen fest.

Einer anderen Methode zum Nachweis der Polymerisation der Zirkonylionen durch Hydrolyse bedienten sich R.E.CONNICK et al. (76) und A.J.ZIELEN (70). Bei der TTA-Extraktion des Zr-TTA-Komplexes aus mineralsauren Lösungen (1 n und 2 n $HClO_4$) weisen sie als Folge von Hydrolyseprodukten eine Erniedrigung des Extraktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zirkonkonzentration nach. Diese Autoren finden eine dimere Form mit drei bis fünf Hydroxylgruppen neben höheren Polymeren. Sie nehmen eine kontinuierliche Weiterentwicklung zu Polymeren aus dimeren Teilstücken an. Für die trimeren und tetrameren Hydrolyseprodukte wurden die folgenden Formeln angegeben:

$$[Zr_3(OH)_4]^{8+} \quad \text{und} \quad [Zr_4(OH)_8]^{8+}$$

Auch die Untersuchungen von K.A.KRAUS et al. (77) und J.S. JOHNSON (75) an verdünnten Zirkonyllösungen in $HClO_4$ mit der Ultrazentrifuge konnten das Vorhandensein von polymeren Hydrolyseprodukten nachweisen. Beide Autoren kamen praktisch zu den gleichem Ergebnissen. In Lösungen mit einer Konzentration $>0,1$ n $HClO_4$ findet keine kontinuierliche Polymerisation statt, sondern es kommen nur niedermolekulare Hydrolyseprodukte vor.

Am häufigsten traten hier bis zu 1 n $HClO_4$ die trimeren (N = 3) Hydrolyseprodukte auf. Ein Unterschied zur Perchlorsäure konnte in salzsauren Lösungen nicht festgestellt werden.

### 4.32 Hydrolyse des Hafniums

Allgemein kann gesagt werden, daß die Neigung beim Hf zur Bildung höherer Hydrolyseprodukte geringer ist als bei seinem Homologen dem Zr (75, 78, 79). Dies würde genau in das Bild dieser Reihe (Ti), Zr, Hf und Th passen (Abnahme der Hydrolyse mit zunehmendem Atomgewicht). Allerdings fällt dabei das Thorium etwas heraus, wie wir später noch sehen werden.
Für $Hf^{4+}$ konnte in allen Fällen ($HClO_4$) kein monodisperses $Hf^{4+}$-Ion nachgewiesen werden, die Form $[HfO]^{2+}$ gilt auch hier wie beim Zr als völlig gesichert.

Durch Ultrazentrifugieren verdünnter Hafniumsalzlösungen in Gemischen von Mineralsäuren mit Alkalisalzen (79) ergab sich folgendes Bild:

Die Hydrolyse des $Hf^{IV}$ führt zu einer Form mit N = 3, die am häufigsten auftritt. Diese Form baut sich über -O- und OH-Brücken auf. In der Hauptsache tritt aber Hafnium als $[HfO]^{2+}$ auf (79), so daß bei den Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht mit hoher Wahrscheinlichkeit (79) auf eine Ringstruktur geschlossen werden darf. Eine kontinuierliche Polymerisation konnte dagegen in verdünnten mineralsauren Lösungen nicht nachgewiesen werden. Allerdings erfolgt beim Übersteigen eines bestimmten pH-Wertes eine ziemlich abrupte Polymerisation (74). Als Durchschnittswert für die Polymerisation des $[HfO]^{2+}$-Ions geben J.S.JOHNSON und K.A.KRAUS den Wert für N mit 1,2 und 1,8 an. Während in 3 n HCl noch Formen mit N = 2,0 bis 2,4 nachweisbar waren, so konnte für den Bereich 0,2 n bis 2 n HCl ein N = 3 als häufigster Wert und scheinbar unabhängig von der Salzsäurekonzentration beobachtet werden.

## 4.33 Hydrolyse des Thoriums

Alle Bearbeiter dieses Gebietes stimmen mit einander überein, daß $Th^{IV}$ in besonderem Maße der Hydrolyse unterliegt, wenn auch hier die Meinungen über die Hydrolyseprodukte, den Ablauf des Hydrolysegeschehens und dem Einsatzpunkt auseinandergehen.
Die ersten Untersuchungen stützen sich auf die Beobachtung der Bildung von $H^+$ -Ionen bei der Auflösung von Thoriumsalzen in Wasser. Dieser Anstieg der Azidität wurde darauf zurückgeführt, daß ein koordinativer Eintritt von $O^{2-}$ oder $OH^-$ an einem Thoriumion unter Abspalten eines $H^+$ -Ions erfolgt (80-82). Aus der Änderung der Leitfähigkeit und der Wärmeentwicklung beim Vermischen von $Th^{4+}$ mit OH-Ionen schlossen CHAUVENET et al. (83), daß eine Form wie $[Th(OH)_2]^{2+}$ gebildet wird. Bei der Untersuchung von Nitratlösungen des Thoriums fanden CHAUVENET und SOUTEYRAND-FRANCK (84), daß die Hydrolyse des $Th^{IV}$ wie folgt abläuft:

$$Th^{4+} + 4\,H_2O \rightleftharpoons [Th(OH)_2]^{2+} + 2\,[H_3O]^+$$

oder

$$Th^{4+} + 3\,H_2O \rightleftharpoons [ThO]^{2+} + 2\,[H_3O]^+$$

Bei der Untersuchung der Wasserstoffionenkonzentration von Thoriumnitratlösungen nahm J.KASPER (85) an, daß die Hydrolyse der Gleichung

$$Th^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons [Th(OH)]^{3+} + [H_3O]^+$$

folgt. Als Gleichgewichtskonstante wurde $K = 4 \cdot 10^{-4}$ berechnet. R.SCHAAL et al.(86) waren dagegen der Auffassung, daß ein tetrameres Hydrolyseprodukt $[Th_4O_4]^{8+}$ existieren würde. Ihre Annahme stützt sich ebenfalls auf pH-Messungen. Allerdings bestätigt P.SOUCHAY (87) diese Annahme durch Ergebnisse aus der Gefrierpunktserniedrigung von Thoriumnitratlösungen. Aber es wurden sowohl monomere als auch mehrkernige Komplexe als Hydrolyseprodukte des Thoriums diskutiert.

Jünger sind die Arbeiten von K.A.KRAUS et al. (88), die die Hydrolyse des Thoriums durch Messungen der EMK in Perchlorat- und Chloridlösungen mittels Glaselektrode untersuchten. In sauren Lösungen wurde die Gegenwart des $Th^{4+}$-Ions in hydra-

tisierter, aber nicht hydrolysierter Form bewiesen; dies ist in Perchloratlösung die prädominierende Ionenart. Die Hydrolyse unterhalb pH = 3 ist für Konzentrationen von $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M bis $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M $Th^{4+}$ vernachlässigbar und streng konzentrationsabhängig. Eine monomere Form $[Th(OH)]^{3+}$ konnte von K.A.KRAUS et al. (88) auch nicht für das Anfangsstadium der Hydrolyse bewiesen werden. Daraufhin wurde von K.A.KRAUS et al.(88) die Bildung einer dimeren Form diskutiert. Die gefundenen Werte für die Hydrolysereaktion stimmten mit den Daten der Gleichgewichtskonstanten recht gut überein:

$$[Th_2(OH)_2]^{6+}$$

Sie schlossen, daß aus dieser Form bei fortschreitender Hydrolyse höhere polymere Komplexe gebildet werden müssen. Andere Autoren z.B. L.G.SILLÉN und Mitarbeiter (89,90) sind der Ansicht, daß mehrkernige Komplexe, die zwei oder mehr Thoriumatome durch O-Atome verbunden enthalten für die Phenomene der Hydrolyse verantwortlich sind. Gleichgewichte in Systemen mit der Bildung von mehrkernigen Komplexen wurden von L.G.SILLÉN (89) untersucht und die Hypothese der sogen. "core-link"-Verknüpfung (core-link = kernverknüpft in Zick-zack-Form) aufgestellt. S.HIETANEN (90) führte eine detailierte Untersuchung der "core-link"-Hypothese des $Th^{4+}$ und dessen Mehrkernkomplexen durch. Gemäß dieser Interpretation soll eine Serie von Komplexen der Art

$$Th^{4+}[(OH)_3Th]_n^{n+}$$

mit n = 1, 2, 3 etc. auftreten. Es erscheint verständlich, wenn man eine kettenförmige Ausbildung der Komplexe annimmt, obgleich die Hydrolysewerte noch keine Schlüsse auf die Gestalt solcher Aggregate erlauben. Von G.LUNDGREN (91,92) werden diese Ketten wie folgt beschrieben: Zwei parallele Hydroxydgruppen umschließen abwechselnd auf der einen oder der anderen Seite ein Thoriumatom, sodaß jedes Thoriumatom von vier OH-Ionen umgeben ist. Es entsteht eine zick-zack-förmige Kette:

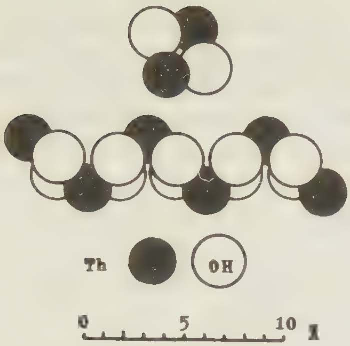



Abbildung 7: $[Th(OH)_2]_n^{n2+}$ - Kette nach G.LUNDGREN (92)

Verliert z.B. die Hälfte der OH-Gruppen ein Proton so bilden sich Ketten der Art:

$$Th{}^{O}_{OH}Th{}^{O}_{OH}Th{}^{O}_{OH}\cdots\cdots\cdot Th{}^{O}_{OH}Th \quad \text{oder} \quad Th^{4+}\left[{}^{O}_{OH}Th\right]_n^{n+}$$

Bei einer Titration läßt es sich nicht zwischen $O^{2-}$ und $OH^-$ unterscheiden.

Hydrolyseprodukte des Thoriums existieren tatsächlich als kettenförmige Komplexe. Dies wurde in einer Arbeit von A.DOBRY et al. (93) über kolloides Thoriumhydroxyd, hergestellt durch Dialyse einer verdünnten Thoriumchloridlösung, berichtet. Verschiedene Untersuchungsmethoden (Viscositätsmessungen, Lichtstreuung, Strömungsdoppelbrechung und elektronenmikroskopische Untersuchungen) führten zu dem Ergebnis, daß die Partikel in kolloidem Thoriumhydroxyd fadenartig mit einem Durchmesser im Durchschnitt von etwa 18 Å und 700 Å Länge auftreten. Der Querschnitt entspricht Bündeln von ungefähr 20-30 einfacher Ketten der Abbildung 7. Es gibt auch Gründe anzunehmen, daß die Ketten untereinander durch OH-Brücken vernetzt sind (93).

Bei früheren Untersuchungen des Thoriums in Perchloratlösungen mit der Ultrazentrifuge haben K.A.KRAUS et al. (74,78,79) festgestellt, daß polymere Arten des $Th^{IV}$ existieren und scheinbar miteinander im Gleichgewicht stehen. Für die

Stabilität niedermolekularer Hydrolyseprodukte konnte kein Beweis erbracht werden. K.A.KRAUS schloß daraus, daß im Anfangsstadium der Hydrolyse einfache Formen und in späteren Stadien höhermolekulare Komplexe dominieren. Sowohl KRAUS (88) als auch von M.KILPATRICK (94) wurde hervorgehoben, daß andere Anionen, die in den Lösungen vorliegen können, bei diesen Überlegungen unbedingt berücksichtigt werden müssen. Solche Anionen können nämlich mit den $H_2O$- und OH-Liganden um die verfügbaren Plätze in der Koordinationssphäre der Metallionen konkurieren, sie zerstören dadurch die Brücken und verändern den Grad der Polymerisation.

Die Tatsache, daß auch in mineralsauren Thoriumlösungen durchaus Hydrolyse eintritt und zur Bildung polymerer Formen führt ist gegeben und geht aus diesem Abschnitt hervor. Demgemäß wäre dies insbesondere für den Fall extrem verdünnter Thoriumlösungen zu diskutieren. Wenn aber das Thorium der UX-und RdTh-Lösungen zu einem bestimmten Teil hydrolysiert vorliegt, so können die entstandenen Mehrkernkomplexe in den Lösungen sich wie Radiokolloide verhalten. Da die Existenz von Radiokolloiden in unseren UX- und RdTh-Lösungen nicht nachgewiesen wurde, kann deren Auftreten nur vermutet werden.

## 4.4 Radiokolloide

Man versteht unter Radiokolloiden Aggregationen von Metallionen, deren chemisches Verhalten in Lösung grundlegend von dem der ionendispersen Form reiner Metallionenlösungen abweicht.

Vor etwa 50 Jahren wurde von F. PANETH (95) das kolloide Verhalten von Radioelementen in Lösung entdeckt. Als er eine wässrige Lösung von RaD, RaE und RaF dialysieren wollte, machte er die Feststellung, daß nur die Ionen des Radiobleis, RaD, die Membranen passierten, dagegen die Wismut- und Poloniumisotope von der Membran unerklärlicherweise zurückgehalten wurden.

Es wurde dann festgestellt, daß Bleiisotope in schwach saurer und neutraler Lösung noch als Bleiionen vorlagen, während schon in schwach ammoniakalischer Lösung auch die Bleiisotope in die kolloide Form übergingen. Kurz auf die Entdeckung PANETHS folgten von anderen Autoren (96-103) zahlreiche Arbeiten, die durch Methoden wie Elektrophorese, Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit und Zentrifugieren die Existenz der Radiokolloide bestätigten und festigten.

Es gab aber keine angemessene oder auch nur hinreichende Erklärung für die Bildung der Radiokolloide. Die experimentellen Ergebnisse brachten es sogar mit sich, an der Richtigkeit der numerischen Werte der Löslichkeitsprodukte zu zweifeln.

M. HAISSINSKY (104) hat daraufhin die numerischen Werte für das Löslichkeitsprodukt von Hydroxyden und Sulfiden einiger Elemente noch einmal gründlich untersucht. Er kam dabei zu dem Ergebnis, daß man bei Anwendung verschiedener Meßmethoden ganz unterschiedliche Werte enthält, die manchmal sogar um einige Größenordnungen verschieden von einander sind. Als sehr wichtiger Faktor mußte hier unter anderem auch die Alterung der Niederschläge mit berücksichtigt werden. Wendet man diese Erkenntnis bei der Betrachtung zur Bildung von Radiokolloiden an, so kann man sich seiner Meinung nicht verschließen (103), daß für eine Anzahl von Verbindungen ein "polydisperses" System angenommen werden muß, in dem sowohl

einfache und komplexe Ionen vorhanden sein müssen und andererseits auch kolloide Mizellen verschiedenster Größenordnung vorhanden sind, die sich in einem Stadium langsamer, aber stetiger Weiterentwicklung befinden. Die gewöhnlichen Prinzipien der Löslichkeit und des Löslichkeitsproduktes können hier nicht mehr angewandt werden.

In neuerer Zeit hat J.SCHUBERT (105,106) nachgewiesen, daß viele Spaltprodukte des Urans durch Hydrolyse oder in Gegenwart entsprechender Reagenzien Radiokolloide bilden. So etwa trägerfreies Barium in schwefelsaurer Lösung. Demgegenüber tritt $SrSO_4$ nicht als Radiokolloid (105) auf, während das $RaSO_4$ (107,108) wiederum Radiokolloide bildet. Zweifellos wird man als wichtigen Faktor zur Voraussage für radiokolloides Verhalten das Löslichkeitsprodukt in Erwägung ziehen; es bleibt aber nicht mehr als eine Spekulation über die Natur dieser Wechselbeziehungen.

Abschließend soll hier noch auf Methoden hingewiesen werden, die zum Nachweis der Radiokolloide benutzt werden.

(1) Dialyse, Elektrophorese und die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit
(2) Ultrazentrifuge und Ultrafiltration
(3) Absorption an Ionenaustauscherharzen nach J.SCHUBERT (109)

## 4.41 Absorption von UX an aktiven Oberflächen

Einige Arbeiten sind in der Literatur bekannt geworden, wo das kolloide Verhalten des UX in Uranylnitratlösungen zur Absorption an aktiven Oberflächen ausgenutzt wurde. So berichten A.RITZEL (110), H.FREUNDLICH (111-113) und E.EBLER (114) über die Absorption von UX aus wässrigen und salpetersauren Uranylnitratlösungen an Tierkohle. Alle Autoren stellten übereinstimmend fest, daß UX in meßbaren Mengen aus der Uranylnitratlösung von der Tierkohle aufgenommen wurde, aber die Meßwerte sich nicht reproduzieren ließen. Überraschend war das Ergebnis bei Zusatz geringer Mengen $^{232}Th$, die diese Absorption völlig verhinderte. H.FREUNDLICH schloß daraus, daß die Hydrolyseprodukte des inaktiven $^{232}Th$ für die Verdrängung des UX von der Tierkohle verantwortlich sind. Er konnte dies mit Hilfe dialysierter Thoriumnitratlösungen mit $^{232}Th$ nachweisen, die keinen Einfluß mehr auf die Absorption des UX

an Tierkohle ausübten.

In jüngerer Zeit wurden von I.ADLER et al. (115-117) Absorptions- und Desorptionsversuche mit UX aus Uranylnitratlösungen an Schichten aus kolloidem Graphit durchgeführt. Dazu wurden Eintauchzählrohre mit Graphit, sogenanntem Aquadag, belegt und die zeitliche Aufnahme des UX aus Uranylnitratlösungen verfolgt. Diese interessanten Untersuchungen konnten die Ergebnisse der alten Arbeiten (110-114) bestätigen. Die Eleganz dieses Verfahrens war nur durch die moderne Messtechnik möglich. Bei dieser Arbeitsweise werden von den Zählrohren zwei Funktionen gleichzeitig übernommen: Kollektor und Detektor. Hierdurch kann jede Veränderung in kolloiden Systemen empfindlich nachgewiesen werden.

### 4.42 Nachweis von Radiokolloiden durch anomale Absorption an Kationenaustauschern nach J.SCHUBERT (109 u. 118)

In einer Arbeit von J.SCHUBERT wird der Nachweis von Radiokolloiden in Lösungen von Radiotracern durch die Methode der sogenannten "anomalen" Absorption an Kationenaustauschern vorgeschlagen. Diese Methode wurde vom Autor an $^{95}Zr$ und $^{95}Nb$, zwei Spaltprodukten des Urans, untersucht. Radiotracer, die als Kolloide vorliegen werden nicht durch einen normalen Kationenaustauschvorgang auf dem Kationenaustauscher festgehalten, sondern auf Grund der Beschaffenheit seiner Matrix. Im vorangehenden Abschnitt wurde berichtet, daß oberflächenaktive Substanzen durchaus in der Lage sind, Substanzen in dieser Erscheinungsform, wie im Falle des UX, zu absorbieren.

Folgende Kriterien können zum Nachweis von Radiokolloiden oder eines kolloidähnlichen Verhaltens dienen:

(1) Wirkung durch Erhöhen der Konzentration des Trägerelektrolyten

Die Absorption eines Radiokolloids bleibt in einem weiten Bereich von der Konzentration des Trägerelektrolyten unabhängig. Demgegenüber wird der Kationenaustausch stark beeinflußt. D.h. ein echtes Kation eines Radiotracers wird ungeachtet seiner Valenz nur noch sehr gering oder nicht mehr absorbiert. Die Absorption des Radiokolloids wird dagegen durch die koagulierende Wirkung des Trägerelektrolyts noch erhöht.

(2) Herabsetzen des pH-Wertes

Wird der pH-Wert einer Lösung kleiner, so kann die Absorption eines Kations abnehmen, da

(a) die echte Kapazität des Kationenaustauschers zurückgeht und

(b) der Massenwirkungseffekt des Wasserstoffions ansteigt.

Allerdings wird durch Säurezusatz ein Radiokolloid zerstört und kationisch absorbiert. Von einer bestimmten Säurekonzentration an wird man die Auflösung von Radiokolloiden beobachten können. Diese Tatsache macht sich oft in einer abrupten Änderung des Absorptionsgrades des betreffenden Elementes bemerkbar.

(3) Komplexbildende Reagenzien

Viele organische und anorganische Substanzen haben keinerlei Einfluß auf die Absorption eines am Kationenaustauscher absorbierten Radiotracers. Andererseits reicht der Zusatz einer kleinen Menge einer komplexbildenden Substanz völlig aus, um eine beachtliche Erniedrigung der Absorption des Radiotracers hervorzurufen. Die Größe des Effektes ist von der Stärke des Komplexbildners abhängig.

(4) Elutionscharakteristikum

Wird an einem Kationenaustauscher ein Element absorbiert, so kann man durch Überführung des Austauschers in eine neue Lösung wertvolle Aufschlüsse erhalten. Die Kationenkonzentration der neuen Lösung soll dabei so beschaffen sein, daß komplexbildende Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Ist das der Fall so wird kationisch gebundenes Material durch die Kationen der Lösung ersetzt. Das Ausmaß des Umtauschs hängt von der Wirksamkeit der Ionenkonzentration der Lösung ab. Ein absorbiertes Radiokolloid wird bei einem solchen Vorgang nicht eluiert werden.

Mit Hilfe der von J.SCHUBERT aufgestellten Regeln wurde das radiokolloide Verhalten des $^{95}Zr$ und $^{95}Nb$ untersucht und nachgewiesen. Die Absorption des kolloiden $^{95}Zr$ z.B. konnte erst in hoher Säurekonzentration rückgängig gemacht und verhindert werden. Hebt man z.B. trägerfreies $^{95}Zr$ längere Zeit

in 10 n $HNO_3$ auf und verdünnt dann auf 1 n $HNO_3$, so war diese Lösung frei von Kolloiden, was nach der obigen Methode bewiesen werden konnte. Dieselbe Substanz in 1 n $HNO_3$ aufbewahrt verhielt sich unter gleichen Bedingungen typisch kolloid.

In neuerer Zeit sind auch Versuche mit Thorium an Kationenaustauschern bekannt geworden (119), die nach der SCHUBERT'schen Methode durchgeführt wurden. Bestimmt wurde dabei der Prozentsatz an Hydrolyseprodukten des Thoriums. Hierzu wurden Makromengen (0,025 molar) Thoriumnitrat- bzw. Thoriumchloridlösungen an Kationenaustauschern absorbiert und anschließend mit Lösungen von 1 n $NH_4NO_3$ bzw. $NH_4Cl$ eluiert. Das hydrolysierte Thorium verblieb dabei auf dem Austauscher zurück und konnte erst mit 2 n $H_2SO_4$ eluiert werden. Diese Absorption konnte nicht allein durch Ionenaustausch an den funktionellen Gruppen des Austauschers erfolgt sein, sondern auch durch Absorption der Hydrolyseprodukte des Thoriums an der Gerüstsubstanz des Austauscherharzes.

## 4.43 Abschließende Betrachtungen

In den vorangehenden Abschnitten wurde dargelegt, daß das Thorium genau wie andere höherwertige Kationen einer Hydrolyse unterliegt. Daneben konnten Untersuchungen über das kolloide Verhalten von UX an aktiven Oberflächen mitgeteilt werden. Die Gründe für das wunderliche Verhalten hochverdünnter Thoriumlösungen, wie die Lösungen von UX und RdTh, können u.U. in der Hydrolyse der Thoriumverbindungen zu finden sein. Dies hätte zur Folge, daß die Hydrolyseprodukte des Thoriums sich zu kolloiden Mizellen vereinigen, die dann von der Oberfläche eines Anionenaustauschers zurückgehalten werden. Was dann anschließend den Austauscher mit verdünnter Salzsäure verläßt können nur einfache hydratisierte Ionen oder aber dimere, höchstens trimere Hydrolyseprodukte sein.

In wie weit diese Annahme der Wirklichkeit entspricht kann nur mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden geklärt werden. Hier wären Untersuchungen von verdünnt mineralsauren UX-Lösungen mit Ultrafiltration, Ultrazentrifuge, Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, Dialyseversuche und Wanderung im elektrischen Feld (Elektrophorese) durchzuführen.

Die ursprüngliche Aufgabe einer Typisierung und Standardisierung von Anionenaustauschern nach evtl. in ihnen vorhandenen kationischen Stellen war unter den vorgegebenen Bedingungen nicht möglich. Damit bleibt aber die Frage nach solchen kationischen Stellen zunächst noch unbeantwortet.

Statt dessen konnten mit Hilfe einer Präparationsmethode für UX Lösungen erhalten werden, die sich gegenüber den Anionenaustauschern wie echte kationische Lösungen verhielten. Dadurch waren Lösungen zur Hand, die wenigstens eine teilweise Typisierung von Anionenaustauschern gestattete. An stark basischen Anionenaustauschern, insbesondere mit Polystyrolmatrix wurden diese Lösungen nicht mehr absorbiert, dagegen zeigten einige schwach basische Austauscher (Polystyrolharze) noch geringe Absorption. Ganz anders war dagegen das Verhalten an stark und schwach basischen Austauschern der Kondensationsharze. Hier wurden nach wie vor meßbare Mengen an UX und RdTh absorbiert. Das Verhalten von RdTh-

Lösungen, die über eine TTA-Extraktion gewonnen wurden und trotzdem stark absorbiert wurden kann noch nicht endgültig erklärt werden.

Andererseits kann die Erfahrung, die man mit trägerfreien UX- und RdTh-Lösungen gemacht hat dazu benutzt werden, um über die Güte von Lösungen etwas auszusagen. Man hat damit eine Methode zur Hand, um Lösungen von Radionukliden auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen. Dieses Verfahren kommt im wesentlichen auf die Überlegungen von J.SCHUBERT (109) mit den Kationenaustauschern heraus. Die Methode mit Anionenaustauschern hingegen wäre aber gerade für trägerfreie Radionuklidlösungen der Kationen allgemein anwendbar, und man hätte ein äußerst empfindliches Verfahren zur Prüfung auf das Vorhandensein von Radionukliden. Hierzu wären die Absorptionsversuche an den Anionenaustauschern, wie z.B. der in unserem Falle benutzte stark basische Austauscher Amberlite IRA 410, geradezu ideal. Ein einziger Säulenversuch gibt sofort Aufschluß über die Reinheit der Lösung.

Dazu erscheint aber die Klärung über das Vorliegen von Radiokolloiden in verdünnt mineralsauren, trägerfreien UX- und RdTh-Lösungen unbedingt erforderlich.

Bei der Darstellung von trägerfreiem ThC" ($^{208}$Tl) aus ThC wurden ähnliche anomale Absorptionserscheinungen (6,7) festgestellt. Frühere Versuche mit $^{137m}$Ba (aus $^{137}$Cs, das an Ammoniumphosphormolybdat absorbiert war), das aus einem Generator mit verdünnter Salpetersäure radiochemisch rein eluiert wurde, zeigten dieselben merkwürdigen anomalen Absorptionen an Anionenaustauschern. Vielleicht ließen sich auch in diesen Fällen durch Abänderung des Präparationsverfahren die Probleme lösen.

## C. EXPERIMENTELLER TEIL

### 1.0 Austauschertypen

In der vorliegenden Arbeit wurde das Absorptionsverhalten von Anionenaustauschern gegenüber Thorium-Isotopen in trägerfreien salzsauren Lösungen untersucht. Dazu standen Austauscher mit jeder Basizität (von sehr stark basischem bis schwach basischem Charakter) und mit unterschiedlicher Gerüstsubstanz (Polystyrol- und Kondensationsharze) zur Verfügung. In der folgenden Tabelle 14 werden alle verwendeten Anionenaustauscher nach Fabrikaten, Typen usw. aufgeführt.

| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|---|---|---|---|---|---|
| DOWEX | | | | | |
| 1X2 | sstb | 2 | a | a | a |
| 1X10 | sstb | 10 | a | a | a |
| 2X4 | stb | 4 | a | b | a |
| 2X10 | stb | 10 | a | b | a |
| 3 | mb | nb | a | c | a |
| 4 | sb | nb | a | c | c |
| AMBERLITE | | | | | |
| IRA 400 | sstb | 8 | a | a | a |
| IRA 401 | sstb | 4 | a | a | a |
| IRA 410 | stb | 8 | a | b | a |
| IR 4 B | sb | nb | b | d | b |
| IR 45 | mb | nb | a | c | a |
| DUOLITE | | | | | |
| A-4 | mb | nb | b | c,d | b |
| A-7 | sb | nb | b | d | b |
| A-30 | mb | nb | a | c,d | b |
| A-42 | sstb | 8 | a | a | a |
| A-102 D | mb | nb | a | c,d | c |
| NALCITE | | | | | |
| SAR | stb | 8 | a | b | a |
| SBR | sstb | 8 | a | a | a |
| WBR | sb | nb | a | c | a |
| PERMUTIT | | | | | |
| ESB 26 | sstb | 3 | a | a*) | a |
| ES 26 | stb | 3 | a | b | a |
| E 7 P | sb | nb | nb | nb | a |
| LEWATITE | | | | | |
| MN | stb | nb | b | b | b |
| MIH | mb | nb | b | e | b |
| MI | sb | nb | b | nb | b |
| MII | sb | nb | b | nb | b |
| WOFATITE | | | | | |
| L 150 | mb | nb | b | e | b |
| L 160 | mb | nb | b | e | b |

Erklärungen zur Tabelle 14:

Abkürzungen:
nb = nicht bekannt
sstb = sehr stark basisch
stb = stark basisch
mb = mittel stark basisch
schwach basisch = sb

(1) Fabrikat und Type
(2) Basizität
(3) Vernetzungsgrad in % DVB bei Polystyrolharzen
(4) Gerüstsubstanz:
a = Polystyrol
b = Kondensationsharz
(5) Festion (Funktionelle Gruppe):
a = $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
a*) = $-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
b = $-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2(CH_2CH_2OH)$
c = Polyamin
d = polfunktionell: prim., sek., tert. Amine gemeinsam am selben Gerüst
e = Imin

(6) Kornform:
a = Perlen
b = Granulate
c = "popcorn"

Tabelle 14: Übersicht der verwendeten Anionenaustauscher

## 1.1 Sortierung der Austauscher

Die Ionenaustauscherharze werden von den Herstellern in zwei Kornformen geliefert: Perlform und Granulate, eine dritte Form, "popcorn", ist unter die erste Gruppe einzureihen; sie stellen hochporöse Perlen dar. Hieraus kann in den meisten Fällen schon auf die Matrix geschlossen werden. Perlform erhält man durch die sogenannte "Perlpolymerisation", also mit Polystyrol oder ähnlichem Grundgerüst. Polykondensate sind nur als Granulate erhältlich.

Die Austauscher sind in allen gängigen Korngrößen im Handel und bereits vorsortiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Anionenaustauscher hatten im wesentlichen Korngrößen von 20 bis 50 US.-mesh (0,85 bis 0,29 mm Korndurchmesser). Bei einigen Austauschern standen nur Korngrößen von 50 bis 100 US.-mesh (0,29 bis 0,15 mm Korndurchmesser) zur Verfügung. Einige Polykondensate (Lewatite) waren nur in größeren Körnungen ( $>$20 US.-mesh) zu erhalten.

Aus diesen Gründen erschien es zweckmäßig, bei einigen Austauschern eine Sortierung und Säuberung im Aufschlemmverfahren durchzuführen. Besonders bei Kondensationsharzen technischer Qualität war eine Vorreinigung von Verunreinigungen (Lagerung) unbedingt erforderlich. Bei Austauschern mit kleineren Korngrößen wurden nach diesem Verfahren die Fraktionen mit den größeren Korndurchmessern aufgefangen und zu den Versuchen verwendet.

Die Sortierung im Aufschlemmverfahren wird folgendermaßen durchgeführt:

Ein 1 m langes Glasrohr mit 30 mm Durchmesser dient zur Aufnahme des Austauschers. Das Schlemmrohr wird senkrecht aufgebaut, das untere Ende des Rohres wird mit einem Wasserzufluß versehen, dessen Öffnung mit einer Porzellansiebplatte abgedeckt wird. In das obere Ende wird die gleiche Vorrichtung (jedoch ohne Sieb) für den Abfluß eingesetzt, an den ein Plastikschlauch angesetzt wird, der in einer Auffangvorlage endet.

Zunächst wird das senkrecht aufgebaute Schlemmrohr zu 75 % seiner Höhe mit Wasser gefüllt und anschließend das Austauschermaterial etwa 15 cm hoch eingespült. Nach dem Aufsetzen des Abflußrohres kann mit dem Aufschlemmen begonnen werden. D.h. zunächst muß man dem Wasserzufluß so weit aufdrehen, daß die gesamte Austauschermenge in Bewegung gerät. In der Aufwärtsströmung richten sich die einzelnen Austauscherkörner je nach Eigengewicht aus. Dabei kommt es zur Ausbildung verschiedener Schichten an Austauschermaterial, die vom Korndurchmesser der einzelnen Körner abhängig sind. Zum Fraktionieren der einzelnen Schichten muß nun dauernd der Wasserstrom so reguliert werden, daß gerade die gewünschten Kornanteile aus dem Abfluß in die Vorlage gelangen. Es werden zunächst die Feinstanteile des Austauschers abgeschwemmt und dann bei höherer Strömungsgeschwindigkeit die immer größeren Kornanteile in der Vorlage aufgefangen. Die jeweils erwünschte Fraktion wird dann einer weiteren Vorbehandlung unterworfen.

## 1.2 Vorbehandlung der Austauscher

Zur Überführung in die Chloridform der Austauscher und Verdrängung der aus dem Wasser stammenden und aufgenommenen Anionen, die bei dem Aufschlemmverfahren von den Austauschern aufgenommen wurden, mußten alle Austauscher mit konzentrierter Salzsäure behandelt werden.

Dazu wurden diese in einem gräumigen Becherglas mit konzentrierter Salzsäure übergossen und öfters umgerührt. Nach einer Stunde wurde der Inhalt des Bechers über eine Glasfilterfritte abgesaugt und die Austauscher mit frischer Salzsäure über Nacht im Becher stehen gelassen. Danach wird der Austauscher wieder abgesaugt. Anschließend wurde zuerst mit 6 n Salzsäure nachgewaschen und danach solange mit "ausgetauschtem Wasser" (destilliertes Wasser, das eine Kationenaustauschersäule mit NALCITE SAR in der H-Form ($pH \sim 5$) passiert hat) gespült, bis die Überschußsäure verdrängt war und die den Austauscher verlassende Spülflüssigkeit nur noch ganz schwach sauer ( $pH > 3$ ) reagierte.

Für diese Nachbehandlung wurde eine kleine Hilfsapparatur (vgl. Abbildung 8) zusammengestellt. Sie bestand im wesentlichen aus einer Glasfilterfrittensäule (c) mit einer Fritte G 0, 150 mm lang

und 30 mm Durchmesser, die die Austauscher aufzunehmen hatte. Der Ablauf der Fritte war mit einem Kunststoffschlauch versehen, an dem man mittels einer Klemmschraube (d) die Abflußgeschwindigkeit des Waschwassers regeln konnte. Das abfließende Wasser konnte in einer Meßvorlage (e), in die eine Glaselektrode (f) eingearbeitet war, aufgefangen und von Zeit zu Zeit der pH-Wert bestimmt werden (g). Aus einem über der Fritte angebrachten Vorratsbehälter (a) (Druckausgleich (b) ) läuft während des Waschvorgangs kontinuierlich "ausgetauschtes Wasser" zu, dessen Zufluß durch die Klemmschraube (d) geregelt wird.

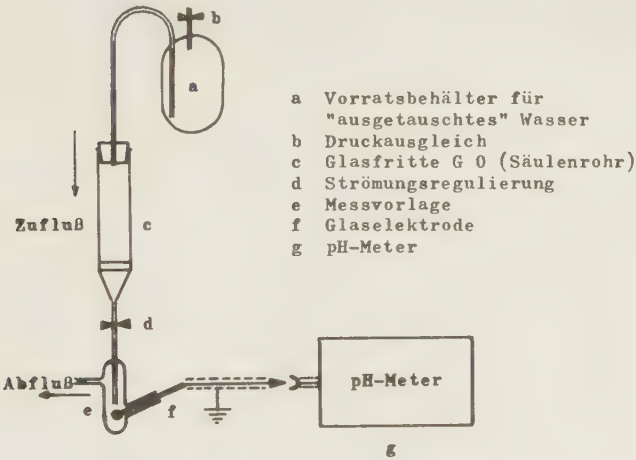



Abbildung 8:
Hilfsapparatur zum Auswaschen der Überschußsäure
(vgl. Text S.54,55).

Nach dem Abfiltrieren der konzentrierten Salzsäure wurde der Austauscher in die Frittensäule überführt und in 10 Portionen mit je 25 ml 6 n Salzsäure nachgewaschen. (Abflußgeschwindigkeit der Säure 1 - 2 Tropfen in der Sekunde). Daran anschließend wurde die Vorrichtung für den Wasserzufluß aufgesetzt und die überschüssige Säure aus dem Austauscherharz gespült (Zuflußgeschwindigkeit des Waschwassers zwei Tropfen pro Sekunde).

Auch hier ließ sich bei den Austauschern ein Unterschied zwischen Polymerisaten und Polykondensaten und auch zwischen stark und schwach basischen Anionenaustauschern feststellen. Während man bei Perlpolymerisation z.B. in etwa 2 Stunden auf ungefähr pH-4 kam (langsamer der stark basische Austauscher Lewatit MN - Kondensationsharz -), benötigten die schwach basischen Austauscher (insbesondere die Polykondensate Lewatite, Wofatite und Duolite) einige Stunden und viele Liter Wasser, um auf pH 3 bis 4 zu kommen.

Die so vorbehandelten Austauscher wurden unter ausgetauschtem Wasser in den Vorratsbehältern aufgehoben. Vor den Säulenversuchen wurden jeweils die entsprechenden Mengen entnommen und einen Tag lang unter Salzsäure der entsprechenden Konzentration stehen gelassen.

## 2. Meß- und Arbeitstechnik

### 2.1 Meßtechnik

Die Messungen wurden in einer kleinen Meßkammer durchgeführt, die mit einem ß-Endfensterzählrohr (Anton 220-T, organisch gelöscht) ausgestattet war. Zur Messung der Impulsrate wurden 15 ml Lösung in eine kleine Glasschale (Ø 45 mm, 12 mm hoch) abpipettiert. Es wurde dabei immer unter gleichen Bedingungen – Grenzschichtdicke, gleiche Geometrie – gemessen. Dabei befand sich das Zählrohrfenster etwa 3 mm über der Flüssigkeitsoberfläche. Wie bereits früher erwähnt, läßt sich nach diesem Verfahren das $UX_1$ ($^{234}Th$) selbst nicht direkt messen, sondern nur sein Folgeprodukt $UX_2$ (1,18 m $^{234m}Pa$), ein starker ß-Strahler mit $E_{ßmax}$ = 2,3 MeV. In Abbildung 9 ist das Zerfallsschema des $UX_1$ und $UX_2$ wiedergegeben.

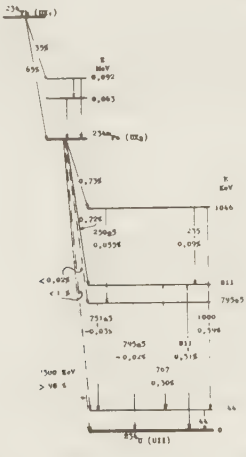



Abbildung 9: Zerfallsschema des $UX_1$ und $UX_2$ (120 und 121).

Das Gleichgewicht zwischen $UX_1$ und $UX_2$ ist kurze Zeit nach einer eventuell erfolgten Störung wieder hergestellt (11 Minuten), sodaß die Messungen der $UX_1$, resp. $UX_2$-Aktivität fehlerfrei durchgeführt werden können. Da nach den Säulenversuchen bis zur Messung immer eine Zeit $> 10\ \tau_{UX_2}$ verging, war das Gleichgewicht zwischen $UX_1$ und $UX_2$ immer eingestellt.

Anders ist es bei den Analogieversuchen mit RdTh (vgl.S.93). Hier mußten die Versuchslösungen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes etwa 24 Tage aufbewahrt werden. Das Tochternuklid des RdTh mit der längsten Halbwertszeit ist das ThX ($^{224}$Ra), ein $\alpha$-Strahler, mit $\tau$ = 3,64 d. Danach folgt u.a. das ThB ($^{212}$Pb) mit $\tau$ = 10,6 h (ThB mit $E_\beta$ = 0,355 und 0,589 MeV) und das 60,5 m ThC ($^{212}$Bi), das zu 64 % durch ß-Zerfall mit $E_\beta$ = 2,25 MeV in das ThC' ($^{212}$Po) übergeht. Außerdem geht ThC zu 36 % durch $\alpha$-Zerfall in das ThC" (3,1 m $^{208}$Tl) über, das seinerseits durch ß-Strahlung ($E_\beta$ = 1,8 MeV) in das stabile $^{2o8}$Pb zerfällt. Für die vorgegebene Meßanordnung sind die oben aufgeführten ß-Strahler die einzigen meßbaren Glieder der Reihe.

Die zu den Absorptionsmessungen verwendeten UX-Mengen lagen um 10000 cpm / ml UX-Präparat. Alle Meßwerte über 5000 cpm sind für Totzeitverluste des Zählrohres korregiert worden.

| Meßwert Imp./Min. | Koinzidenz-verlust Imp./Min. | Korregierter Meßwert Imp./Min. |
|---|---|---|
| 5000 | 0 | 5000 |
| 6000 | 30 | 6030 |
| 7000 | 65 | 7065 |
| 8000 | 110 | 8110 |
| 9000 | 150 | 9150 |
| 10000 | 195 | 10195 |
| 11000 | 240 | 11240 |
| 12000 | 290 | 12290 |
| 13000 | 340 | 13340 |
| 14000 | 390 | 14390 |
| 15000 | 445 | 15445 |

Tabelle 16: Korrektur des Totzeitverlustes

Vor jeder Versuchsserie wurden mindestens drei Vergleichslösungen des jeweiligen UX-Präparates hergestellt, d.h. 1 ml Präparat-Lösung auf 15 ml verdünnt und gemessen. In allen Fällen war die Meßzeit 1 Minute. Mehrere Messungen zur Bestimmung eines Mittelwertes der Ausgangslösung wurden durchgeführt. Nach dieser Aktivitätsbestimmung der Ausgangslösung konnte mit den Elutionen und der Messung der einzelnen Fraktionen begonnen werden.

Die Berechnung der Ergebnisse geschah folgendermaßen: Der ermittelte Wert der Vergleichslösung wird gleich 100 % gesetzt, danach die Impulsraten für die Fraktionen 1 bis 4

jeder Säule bestimmt und die eluierte Menge in Prozent ermittelt. Ist z.B. der Wert für die Vergleichslösung $A_0$= 10000 Imp./Min. und für die Fraktionen 1 bis 4: 7000, 2000, 200 und 50 cpm, so waren nach der ersten Elution 70 %, nach der zweiten Elution 90 %, nach der dritten Elution 92 % und nach der vierten Elution 92,5 % eluiert worden. D.h. die Summe aller Fraktionen betrug 92,5 % Elution oder aber 7,5 % UX sind vom Anionenaustauscher absorbiert worden.

Während der Messungen mit UX betrug der Nullwert im Mittel etwa 40 Impulse pro Minute.

## 2.2 Arbeitstechnik

### 2.21 Aufbau der Säulen

Die in dieser Arbeit angewandte Säulentechnik ist von uns schon mehrfach beschrieben worden (6, 66, 122 und 123). Die für diese Versuche verwendeten Säulen waren in ihren Abmessungen etwas kleiner als die in den anderen Arbeiten (das Zwischenvolumen bei gefüllter Säule betrug zwischen 1,5 und 2 ml).

Bei einer Länge von 135 mm und 6 mm Durchmesser war das Volumen der Säulen etwa 3,8 ml. Das Säulenrohr, an dessen oberem Ende sich ein zylinderförmiger Trichter befand, war direkt an einen Hahn ohne verjüngendes Zwischenstück angesetzt. Als Auslauf diente ein kurzes an den Hahn angesetztes Kapillarrohr.

### 2.22 Füllung der Säulen

Die Füllung der Säulen mit Ionenaustauschern wurde wie folgt durchgeführt:

Nach Einführen eines 5 mm dicken Glaswollebausches zur Abdeckung des Hahns wurde die Säule mit Wasser gefüllt und der Hahn geöffnet. Währenddessen wird der Austauscher unter leichtem Klopfen in die Säule eingeschlemmt. Der Austauscher setzt sich dadurch besser ab und ergibt eine gleichmäßigere Packung. Die Füllhöhe mit Austauscher betrug allgemein 130 mm. Da das Eigenvolumen der Austauscher für eine Füllung von 3,5 ml bei etwa 1,4 bis 1,8 ml lag, war mit einem Zwischenvolumen von 1,7 bis 2 ml zu rechnen.

Die Berechnung des Zwischenvolumens erfolgt aus den folgenden Werten:

Vorgelegtes Volumen (Wassermenge) $V_x$
Schüttvolumen des Austauschers $V_S$
Gesamtvolumen nach Zugabe des AT $V_G$

Daraus errechnet sich das Eigenvolumen $V_E$ nach

$$V_E = V_G - V_x$$

Da sich das Schüttvolumen des Austauschers nach

$$V_S = V_E + V_{Zw}$$

zusammensetzt, läßt sich das Zwischenvolumen $V_{Zw}$ pro ml Austauscher nach folgender Beziehung errechnen:

$$\frac{V_{Zw}}{\text{ml AT}} = \frac{V_x + V_S - V_G}{V_x} \quad (V_{Zw} \text{ in ml pro ml AAT})$$

Die Kenntnis des Zwischenvolumens war für die Dosierung des Beladungsvolumens mit z.B. UX-Lösung nötig.

Das zur Füllung benutzte Austauschermaterial wurde jeweils einen Tag vorher mit der im Versuch benutzten Salzsäure entsprechender Konzentration vorbehandelt.

2.23 Beladung der Säulen mit radioaktiver Lösung

Man pipettiert 1 ml einer radioaktiven Lösung in den Zylindertrichter der Austauschersäule ein und läßt die einpipettierte Lösung bis zu dem oberen Rand der Austauscherfüllung einlaufen. Es war in k e i n e m Falle auch im letzten Tropfen der abfließenden Säure Aktivität nachzuweisen. Das Zwischenvolumen war also für die Versuche ausreichend bemessen.

Bei fast allen Versuchen wurde mit einem Beladungsvolumen von 1 ml gearbeitet und danach bis zum Beginn der Elution fünf Minuten gewartet.

2.24 Elution der Säulen

Die Elutionsgeschwindigkeit konnte bei Austauschern mit normaler Körnung (20 bis 50 US.-mesh) so eingeregelt werden, daß etwa alle Sekunde ein Tropfen in die Vorlage ablief. Das ergab etwa 2,7 ml / Minute, währenddessen Austauscher mit kleinerer Körnung (50 bis 100 US.-mesh) bei vollaufgedrehtem Hahn eine kleinere Durchflußgeschwindigkeit hatten ( etwa 1,8 ml pro Minute).

Die Elution wurde in vier Einzelschritten vorgenommen, d.h. in vier verschiedenen Vorlagen wurden die vier Fraktionen aufgefangen. Fraktionen 1 und 2 wurde durch Elution mit je 3 ml Säure erhalten, Fraktion 3 und 4 mit je 6 ml Säure. Das eluierte Volumen wurde in jedem Falle auf ein Meßvolumen von 15 ml aufgefüllt. Mit diesen je 15 ml Lösung wurden die Einzelmessungen ausgeführt. Bei den analogen Versuchen mit RdTh waren dieselben

Mengen für Fraktion 1 bis 4 benutzt, aber die Vorlage auf 20 ml aufgefüllt worden. Davon wurden für die Messung 15 ml abpipettiert. Vor der Messung der RdTh-Fraktionen wurden die Vorlagen bis zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen RdTh und seinen Tochternukliden gut verschlossen (Polyäthylenflaschen) aufbewahrt.

### 2.25 Reinigung der Glasgeräte

Die Reinigung der Meßschalen, Elutionsvorlagen und Säulen von anhaftender Aktivität des UX und des RdTh wurde früher mit halbkonzentrierter Salpetersäure durchgeführt. Das Arbeiten mit dieser Spülflüssigkeit war immer etwas schwierig. Auch konnten die Meßschalen beim Arbeiten mit RdTh nie ganz von Resten der Aktivität befreit werden. Es war ein bedeutender Fortschritt als in die Radiolabors ein neues Spülmittel, RBS-25, eingeführt wurde. Dieses hat nicht mehr die unangenehmen Eigenschaften der Spülsäure und besitzt eine schnelle und erstaunliche Reinigungskraft. Nach 10 Minuten waren in einer heißen 20%igen wässrigen Lösung die Geräte immer aktivitätsfrei. Anschließend wurde einfach mit destilliertem Wasser abgespült. Auch bei hartnäckigen Kontaminationen mit RdTh konnten die Geräte immer einwandfrei gereinigt werden.

## 3. Darstellung reiner UX-Lösungen nach VEIT

### 3.1 Darstellung der UX-Lösungen

Diese von VEIT ausgearbeitete Darstellungsmethode erlaubt, größere Mengen an Uranylsalzen zu verarbeiten, um zu entsprechend starken UX-Präparaten zu gelangen. Im allgemeinen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit etwa 0,1 Mol Uranylsalz gearbeitet und daraus ca. 20 ml eines 10000 cpm / ml ($\sim 4 \cdot 10^{-14}$ Mol) enthaltenden UX-Präparates erhalten.

Die bereits für die Ansprüche dieser Arbeit etwas modifizierte Vorschrift ist im folgenden aufgeführt:

Man löst 50,2 g (0,1 Mol) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 200 ml Wasser auf und fügt 4,4 ml (0,1 Mol) Eisessig zu. In 50 ml Wasser werden 68 g (0,5 Mol) $NaCH_3CO_2 \cdot 3H_2O$ bis fast zum Sieden erhitzt. In der Zwischenzeit wird auch die Uranylnitratlösung erhitzt. Die beiden knapp siedenden Lösungen vereinigt man unter kräftigem Umrühren und kocht noch fünf Minuten lang. Der sich bildende gelbe Niederschlag von $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ wird schön kristallin und setzt sich gut ab. Nach gutem Abkühlen wird das $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ über eine Fritte abgesaugt und mit ca. 30 ml einer Mischung aus 2 m Essigsäure und 2 m Natriumacetat im Verhältnis 1:1 ausgewaschen. Anschließend wird gut trocken gesaugt, die Vorlage gewechselt (das jetzt abfließende Filtrat wird verworfen), mit Alkohol nachgespült und wiederum gut abgesaugt.

Das entstandene Natriumuranylacetat kann nach einer Standzeit von einigen Monaten (nach $10\tau$ = 240 Tagen sind praktisch 100 % des UX zurückgebildet) wie folgt aufgearbeitet werden:

Es werden jetzt 47 g (0,1 Mol) $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ eingewogen, in 220 ml 1 n HCl gelöst und unter Rühren erhitzt. In der Zwischenzeit werden in 50 ml 1 n HCl 68 g (0,5 Mol) $NaCH_3CO_2 \cdot 3H_2O$ bis zum Sieden erhitzt und beide Lösungen nach Zugabe von 4,4 ml Eisessig zusammengerührt. Nach dem Abkühlen wird wie vorher verfahren.

In dem so erhaltenen Filtrat befindet sich nun das gesamte UX und etwas Uran als UX-Träger für die anschließende Fällung des UX mit Ammoniak. Das Filtrat wird jetzt erhitzt und unter Rühren tropfenweise mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Beim Auftreten

der ersten Trübung wird der weitere Ammoniakzusatz abgestoppt und einige Zeit weiter erhitzt; die Lösung soll dabei nicht zum Kochen kommen. Danach wird mit der Zugabe von Ammoniak fortgefahren, bis weiterer Ammoniakzusatz keine Uranatfällung mehr bewirkt. Dies läßt sich recht gut dadurch erkennen, daß man nach Ausschalten des Rührmotors den Niederschlag sich kurz absetzen läßt und Ammoniak zusetzt. Ist der Endpunkt erreicht, so erhitzt man noch 10 Minuten lang unter Rühren, ohne den Inhalt zum Sieden zu bringen und kühlt gut ab. Nach einigen Stunden kann der Niederschlag auf einem Membranfilter (oder gegebenenfalls Glasfritte G 4 ) abgesaugt werden. Das Filtrat ist farblos und aktivitätsfrei. Der Niederschlag kann dann mit 2 n $NH_3$ gewaschen werden und wird gut trocken gesaugt.

Anmerkungen zu den Fällungen:

Die Fällungen von Natriumuranylacetat werden sehr schön kristallin, wenn man statt des festen Natriumacetats (VEIT'sche Vorschrift) eine heiße Lösung davon verwendet. Dazu war es notwendig, die Lösungsmittelmengen etwas abzuändern.

Nach dieser Methode dargestelltes Natriumuranylacetat ist nach dem Trocknen ein lockeres Kristallpulver, das im Gegensatz zur alten Methode auf der Fritte keine zusammenhängende Kristallmasse entstehen läßt.

Weiterhin ist es wichtig, die sich abkühlende Flüssigkeit mit dem Niederschlag von Zeit zu Zeit aufzurühren. Gute Kühlung und Rühren verhindern eine Übersättigung der Lösung, sodaß beim Absaugen nicht plötzlich noch Natriumuranylacetat nachfällt. Dies würde bei der TTA-Methode zu Schwierigkeiten führen, wenn sich dann Suspensionen von $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ in der Grenzphase bilden würden und eine saubere Trennung der Phasen erschweren würden.

Das mit Alkohol gewaschene $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ wird gut trocken gesaugt und im Trockenschrank einige Stunden (auf der Fritte) bei etwa 70°C getrocknet. Danach läßt sich das kristalline Pulver sehr leicht handhaben (Vorteil gegenüber der Fällung mit festem Natriumacetat).

Die Fällung des Uranats aus dem acetathaltigen Filtrat geschieht nach VEIT mit 2 n $NH_3$. Es wurde festgestellt, daß dabei die Volumenzunahme der Lösung das Ausflocken des Uranats nicht

gerade begünstigt. Viel eleganter geht dies mit konzentriertem Ammoniak in der beschriebenen Weise. Auch hier ist gut abzukühlen.und von Zeit zu Zeit zu rühren. Die Filtration bei solchen amorphen Niederschlägen ist schwierig und zeitraubend. Hierfür haben sich weitporige Membranfilter, deren Poren immer noch kleiner sind als bei einer Fritte G 4 und deren Porenzahl höher liegt als bei einer Fritte, bewährt. Während beim Filtrieren mit der Fritte im Laufe der Zeit der Durchsatz immer kleiner wird und diese u.U. nicht gewechselt werden kann, ist ein Wechsel bei Benutzung des Membranfilters möglich, sodaß ein geringerer Zeitaufwand für die große Filtratmenge nötig ist. Auch Membranfilter können ohne weiteres mit starker Salzsäure behandelt werden.

Das Waschen des Uranatniederschlages wurde mit 2 n $NH_3$ durchgeführt (Vorschrift VEIT: Wasser), da Waschen mit Wasser stets zur Peptisation des Uranats führte, das danach das Filter passierte. Weiter ist zu beachten, daß das Filter nie trocken gesaugt werden darf. Auch das Nachwaschen mit 2 n $NH_3$ soll frühzeitig genug durchgeführt werden, bevor die überstehende Flüssigkeit ganz abgesaugt ist. Beim Trockensaugen des Niederschlages wird die Oberfläche rissig und springt, sodaß kein Wascheffekt mehr zu erzielen ist.

Die Trennung U / Th:

Der Niederschlag von Ammoniumuranat wird mit wenig konzentrierter Salzsäure aufgenommen und die Lösung über eine Anionenaustauschersäule gegeben. Die Säule wurde vorher auf konzentrierte Salzsäure eingestellt. Nach Ablauf einer halben Stunde - diese Zeit ist für die Einstellung des Gleichgewichts der Chlorokomplexionen am Anionenaustauscher erforderlich - kann mit der Elution der Säule begonnen werden. Eluiert wird mit 80 ml konzentrierter Salzsäure. Das Eluat wird in einer Glasvorlage unter der IR-Lampe eingedampft und anschließend mit Salzsäure der entsprechenden Konzentrationen wieder aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird über ein Membranfilter (oder gegebenenfalls Fritte G 4) von einer kleinen Menge eines braungelben Staubes abfiltriert und man erhält ein farbloses Filtrat mit trägerfreiem UX, das für die Versuche verwendet wurde.

Anmerkungen zu der Trennung U / Th:

Die Trennung des U/Th wurde an größeren Austauschersäulen durchgeführt. Diese Säulen haben eine Länge von 300 mm und 20 mm ø. Die Füllung erfolgt in der üblichen Weise durch Abdecken des Hahnes mit einem Glaswollebausch und Einschlemmen des Austauschers. Die Säule wird oben ebenfalls mit Glaswolle abgeschlossen. Man richtet sich die Füllung so ein, daß etwa 6 - 7 cm oben an der Säule zur Aufnahme der Uranlösung frei bleiben.

Zur Füllung der Säule hat sich NALCITE SAR bewährt. Ebenso konnte mit gutem Erfolg PERMUTIT ESB 26 von der Deutschen Permutit Ges., Berlin, verwendet werden. PERMUTIT ESB 26 erwies sich als abriebfester als NALCITE SAR. Vor der Trennung wird der Anionenaustauscher gegebenenfalls einen Tag zuvor mit konzentrierter Salzsäure behandelt und u.U. mehrmals mit dieser Säure gewaschen. Die Trennung U/Th erfolgt einwandfrei in konzentrierter Salzsäure, außerdem läßt sich noch bis herunter zu 7 n HCl eine Trennung durchführen. Oberhalb dieser Säurekonzentration bildet das Uran einen negativen Uranyl-Chlorokomplex, der an stark basischen Anionenaustauschern absorbiert wird, während Thorium kationisch bleibt und mit HCl glatt eluierbar ist.

Nach dieser Elution ist eine Regenerierung des Anionenaustauschers leicht möglich. Sie erfolgt durch Eluieren des Urans mit 0,1 n HCl. Das Ende der Uranelution läßt sich gut mit $[Fe(II)(CN)_6]^{4-}$-Ionen anzeigen. Danach wird noch mit 50 ml 0,5 n HCl nachgewaschen und wieder auf konzentrierte Salzsäure umgestellt.

## 3.2 Versuche mit UX-Lösung nach VEIT

Die nach der VEIT'schen Vorschrift präparierte UX-Lösung wurde an den für die Versuche vorbereiteten Austauschersäulen untersucht. Dazu wurden 1 ml der radioaktiven Lösung in die Säule einpipettiert und nach fünf Minuten fraktionsweise mit dem Eluieren begonnen. Die erste und zweite Fraktion entspricht je 3 ml Salzsäure der vorgegebenen Konzentration, die dritte und vierte Fraktion je 6 ml Säure. Die Elutionen werden dann mit gleichkonzentrierter Salzsäure oder mit Wasser auf 15 ml Meßvolumen aufgefüllt. Die Meßlösungen werden in Meßschalen überführt und die Impulsraten mit dem Endfensterzählrohr bestimmt.

### 3.21 Vorversuche mit UX-Lösungen nach VEIT an verschiedenen Anionenaustauschern.

Mit der nach VEIT dargestellten UX-Lösung wurden an verschiedenen Anionenaustauschern Versuche durchgeführt, die zunächst einen Überblick geben sollten, wie sich das UX an Anionenaustauschern verhält. Dazu wurden UX-Lösungen in Salzsäure der Konzentrationen 0,1 n, 0,5 n , 2 n , 6 n benutzt. Bei diesen Versuchen wurden die beladenen Säulen mit dreimal 6 ml Salzsäure (insgesamt 18 ml) der entsprechenden Konzentration eluiert. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 17 bis 20 wiedergegeben.

In allen folgenden Tabellen beziehen sich die Prozentangaben für die Elution des jeweiligen Radionuklids auf eine Ausgangsaktivität der Kontrollösung von 10000 Imp./Min. (cpm) -- falls nicht anders vermerkt -- . In der letzten Spalte werden die abgerundeten Werte in Prozent für die am Austauscher absorbierte Menge angegeben.

Elution mit 0,1 n HCl:

Die mit den aufgeführten Austauschern gefüllten Säulen wurden mit 1 ml 0,1 n salzsaurer UX-Lösung beladen, mit 0,1 n HCl in drei Fraktionen zu je 6 ml eluiert und mit Säure der gleichen Konzentration auf 15 ml aufgefüllt.

| Anionenaustauscher | Fraktionen 1 | | Fraktionen 2 | | Fraktionen 3 | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Nalcite SAR | 11250 | 76 | 1420 | 86 | 790 | 91 | 9 |
| Nalcite SBR | 8950 | 60,5 | 1300 | 69,3 | 700 | 74 | 26 |
| Duolite A-42 | 5470 | 37 | 1160 | 44,8 | 680 | 49,4 | 50 |
| Amberlite IRA 400 | 8620 | 58,2 | 1360 | 67,5 | 720 | 72,3 | 28 |
| Wofatit L 150 | 8170 | 55,2 | 1460 | 65 | 870 | 71 | 29 |
| Wofatit L 160 | 9920 | 67 | 1420 | 69,9 | 830 | 75,5 | 24 |

Tabelle 17: Absorption des UX in 0,1 n HCl am Anionenaustauschern. Ausgangsaktivität: 1 ml = 14800 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 0,5 n HCl:

Die mit Anionenaustauscher gefüllten Säulen werden mit 1 ml UX-Lösung in 0,5 n HCl beladen und wie oben weitergearbeitet. Elutionsmittel 0,5 n HCl.

| Anionenaus-tauscher | Fraktionen | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Nalcite SAR | 10210 | 97,2 | 190 | 99,2 | 40 | 99,4 | 1 |
| Nalcite SBR | 8670 | 82,7 | 510 | 87,4 | 100 | 88,4 | 12 |
| " " | 8570 | 81,7 | 570 | 87,2 | 80 | 88 | 12 |
| Duolite A-42 | 9550 | 91 | 180 | 93,6 | 70 | 94,2 | 6 |
| Amb.IRA 400 | 9140 | 87,1 | 450 | 91,3 | 120 | 92,5 | 7 |
| Wofatit L 150 | 9810 | 93,5 | 340 | 96,6 | 70 | 97,4 | 3 |
| Wofatit L 160 | 9950 | 94,9 | 250 | 97,1 | 80 | 97,8 | 2 |

Tabelle 18: Absorption des UX in 0,5 n HCl an Anionenaustauschern.
Ausgangsaktivität: 1 ml = 10500 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 2 n HCl

Die gefüllten Säulen werden mit 1 ml UX-Lösung in 2 n HCl beladen und mit dieser Säure eluiert.

| Anionenaus-tauscher | Fraktionen | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X8 | 8660 | 96,3 | 90 | 97,2 | 90 | 98,2 | 2 |
| " " | 8410 | 93,5 | 180 | 95,4 | 30 | 95,7 | 4 |
| Nalcite SAR | 8640 | 96 | 130 | 97,5 | 20 | 97,6 | 2 |
| " " | 8550 | 95 | 100 | 96,1 | 20 | 96,3 | 4 |
| Nalcite SBR | 8640 | 96 | 120 | 97,4 | 20 | 97,6 | 2 |
| " " | 8420 | 93,6 | 130 | 95 | 20 | 95,3 | 5 |
| Duolite A-42 | 8590 | 95,5 | 160 | 97,2 | 40 | 97,6 | 2 |
| " " | 8350 | 92,8 | 290 | 96 | 20 | 96,2 | 4 |
| Amb.IRA 400 | 8450 | 93,8 | 110 | 95,1 | 50 | 95,6 | 4 |
| " " | 8310 | 92,4 | 240 | 95 | 30 | 95,3 | 5 |

Tabelle 19: Absorption des UX in 2 n HCl an Anionenaustauschern.
Ausgangsaktivität: 1 ml = 9000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 6 n HCl

Die mit Anionenaustauscher gefüllten Säulen werden mit 1 ml UX-Lösung in 6 n HCl beladen und anschließend mit 6 n HCl eluiert.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X8 | 10700 | 97,2 | 160 | 98,8 | 80 | 99,5 | 0 |
| " " | 10630 | 96,7 | 220 | 98,6 | 40 | 99 | 1 |
| Nalcite SAR | 10350 | 94 | 170 | 95,6 | 70 | 96,2 | 4 |
| " " | 10450 | 95 | 230 | 97 | 60 | 97,6 | 2 |
| Nalcite SBR | 9210 | 83,7 | 300 | 86,4 | 170 | 88 | 12 |
| " " | 9430 | 85,6 | 250 | 88 | 80 | 88,8 | 11 |
| Duolite A-42 | 10080 | 91,6 | 230 | 93,7 | 60 | 94,3 | 6 |
| " " | 10320 | 93,8 | 210 | 95,7 | 90 | 96,5 | 3 |
| Amb. IRA 400 | 10370 | 94,2 | 220 | 96,2 | 80 | 97 | 3 |
| " " " | 10290 | 93,5 | 210 | 95,5 | 60 | 96 | 4 |

Tabelle 20: Absorption des UX in 6 n HCl an Anionenaustauschern.
Ausgangsaktivität: 1 ml = 11000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

### 3.22 Versuche mit UX-Lösungen nach VEIT an ca. 30 verschiedenen Anionenaustauschern

Nachdem die Vorversuche am einzelnen Anionenaustauschern mit UX-Lösung, dargestellt nach VEIT, einen ersten Überblick über das Verhalten des UX an Anionenaustauschern ergaben, wurde nun die Untersuchung aller verfügbaren Anionenaustauscher durchgeführt. Dazu wurden alle Austauscher nach dem bereits beschriebenem Verfahren vorbehandelt (Exp. Teil, S. 54). Das auf die Säule aufgegebene UX wurde dann mit 0,1 n, 0,5 n, 2 n und 6 n Salzsäure in vier Fraktionen eluiert. Fraktion 1 und 2 wurden mit je 3 ml, Fraktion 3 und 4 mit je 6 ml Salzsäure eluiert und das aufgefangene Eluat auf 15 ml Meßvolumen aufgefüllt.

Die Ergebnisse werden in den folgenden Tabellen 21 bis 24 wiedergegeben.

Elution mit 0,1 HCl

Nach der beschriebenen Vorbehandlung der Austauscher wurden die Säulen gefüllt und auf 0,1 n HCl eingestellt. Danach wurde mit 1 ml UX-Lösung beladen und nach fünf Minuten mit 0,1 n HCl in vier Fraktionen eluiert (vgl. Tabelle 21, s.S. 70 a und 70 b).

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 3830 | 38,3 | 630 | 44,6 | 340 | 48 | 170 | 49,7 | 50 |
| " | 8560 | 85,6 | 520 | 90,8 | 120 | 92 | 50 | 92,5 | 7 |
| " | 5310 | 53,1 | 360 | 56,7 | 210 | 58,8 | 120 | 60 | 40 |
| " | 4780 | 47,8 | 620 | 54 | 260 | 56,6 | 150 | 58,1 | 42 |
| " | 6360 | 63,6 | 1100 | 74,6 | 560 | 80,2 | 180 | 82 | 18 |
| " | 5830 | 58,3 | 990 | 68,2 | 380 | 72 | 130 | 73,3 | 27 |
| " | 6150 | 61,5 | 770 | 69,2 | 380 | 73 | 100 | 74 | 26 |
| " | 5780 | 57,8 | 780 | 65,6 | 350 | 69,1 | 110 | 70,2 | 29 |
| Dowex 1X10 | 6560 | 65,6 | 440 | 70 | 260 | 72,6 | 140 | 74 | 26 |
| " | 8900 | 89 | 300 | 92 | 80 | 92,8 | 40 | 93,2 | 7 |
| " | 7560 | 75,6 | 490 | 80,5 | 250 | 83 | 150 | 84,5 | 15 |
| Dowex 2X4 | 6100 | 61 | 420 | 65,2 | 180 | 67 | 100 | 68 | 32 |
| Dowex 2X10 | 5430 | 54,3 | 510 | 59,4 | 310 | 62,5 | 130 | 63,8 | 36 |
| " | 8170 | 81,7 | 130 | 83 | 30 | 83,5 | 20 | 83,7 | 16 |
| " | 7900 | 79 | 250 | 81,5 | 150 | 83 | 100 | 84 | 16 |
| Dowex 3 | 4540 | 45,4 | 690 | 52,3 | 420 | 56,5 | 200 | 58,5 | 41 |
| Dowex 4 | 3950 | 39,5 | 2550 | 66 | 1930 | 85,3 | 390 | 89,2 | 11 |
| " | 5940 | 59,4 | 2320 | 82,6 | 710 | 89,7 | 230 | 92 | 8 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 400 | 5400 | 54 | 950 | 63,5 | 150 | 65 | 50 | 65,5 | 34 |
| " | 8100 | 81 | 400 | 85 | 50 | 85,5 | 50 | 86 | 14 |
| " | 8110 | 81,1 | 230 | 83,4 | 70 | 84,1 | 40 | 84,5 | 15 |
| IRA 401 | 7800 | 78 | 320 | 81,2 | 80 | 82 | 50 | 82,5 | 17 |
| IRA 410 | 7660 | 76,6 | 340 | 80 | 200 | 82 | 20 | 82,2 | 18 |
| IR 4 B | 7900 | 79 | 750 | 86,5 | 270 | 89,2 | 100 | 90,2 | 10 |
| " | 4740 | 47,3 | 1070 | 58,1 | 850 | 66,6 | 520 | 71,8 | 28 |
| IR 45 | 4300 | 43 | 1060 | 53,6 | 740 | 61 | 400 | 65 | 35 |
| " | 6130 | 61,3 | 850 | 69,8 | 380 | 73,6 | 150 | 75,1 | 25 |
| " | 5130 | 51,3 | 380 | 57,1 | 240 | 59,5 | 150 | 61 | 39 |
| " | 4400 | 44 | 1560 | 59,6 | 800 | 67,6 | 340 | 71 | 29 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-4 | 3930 | 39,3 | 1570 | 55 | 820 | 63,2 | 380 | 67 | 33 |
| " | 6330 | 63,3 | 2050 | 83,8 | 770 | 91,5 | 200 | 93,5 | 6 |
| " | 5850 | 58,5 | 1370 | 72,2 | 680 | 79 | 220 | 81,2 | 19 |
| " | 4710 | 47,1 | 1430 | 61,4 | 800 | 69,4 | 540 | 74 | 26 |
| A-7 | 2520 | 25,2 | 1160 | 36,8 | 840 | 45,2 | 520 | 50,4 | 50 |
| " | 4100 | 41 | 2650 | 67,5 | 1300 | 80,5 | 420 | 84,7 | 15 |
| " | 3920 | 39,2 | 1180 | 51 | 650 | 57,5 | 370 | 61,2 | 39 |
| " | 3650 | 36,5 | 1030 | 46,8 | 680 | 53,6 | 360 | 57,2 | 43 |
| A-30 | 5100 | 51 | 770 | 58,7 | 350 | 62,2 | 180 | 64 | 36 |
| " | 6300 | 63 | 980 | 72,8 | 560 | 78,5 | 200 | 80,5 | 19 |
| " | 5740 | 57,4 | 860 | 66 | 550 | 71,5 | 220 | 73,7 | 26 |
| " | 7770 | 77,7 | 800 | 85,7 | 430 | 90 | 140 | 91,4 | 9 |
| A-42 | 8650 | 86,5 | 500 | 91,5 | 80 | 92,3 | 20 | 92,5 | 7 |
| " | 7350 | 73,5 | 280 | 76,3 | 150 | 77,8 | 40 | 78,2 | 22 |
| " | 8260 | 82,6 | 500 | 87,6 | 170 | 89,3 | 30 | 89,6 | 10 |
| A-102 D | 7800 | 78 | 500 | 83 | 150 | 84,5 | 100 | 85,5 | 14 |
| " | 7360 | 73,6 | 410 | 77,7 | 140 | 79,1 | 90 | 80 | 20 |
| " | 8440 | 84,4 | 240 | 86,8 | 150 | 88,3 | 70 | 89 | 11 |

Tabelle 21

Fortsetzung der Tabelle 21

| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SAR | 8100 | 81 | 450 | 85,5 | 120 | 86,7 | 50 | 87,2 | 13 |
| " | 7930 | 79,3 | 310 | 82,4 | 90 | 83,3 | 40 | 83,7 | 16 |
| WBR | 5040 | 50,4 | 680 | 57,2 | 430 | 61,5 | 290 | 64,4 | 36 |
| " | 8120 | 81,2 | 420 | 85,4 | 240 | 87,8 | 140 | 89,2 | 11 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 8540 | 85,4 | 420 | 89,6 | 120 | 90,8 | 50 | 91,3 | 9 |
| ES 26 | 8600 | 86 | 430 | 90,3 | 70 | 91 | 30 | 91,3 | 9 |
| E 7 P | 5000 | 50 | 880 | 58,8 | 450 | 63,3 | 220 | 65,5 | 34 |
| " | 8420 | 84,2 | 240 | 86,6 | 200 | 88,6 | 90 | 89,5 | 10 |
| Lewatite | | | | | | | | | |
| MN | 4240 | 42,4 | 690 | 49,3 | 370 | 53 | 100 | 54 | 46 |
| MIH | 3450 | 34,5 | 940 | 43,9 | 520 | 49,1 | 250 | 51,6 | 48 |
| MI | 2760 | 27,6 | 1030 | 37,9 | 770 | 45,6 | 360 | 49,2 | 51 |
| MII | 1310 | 13,1 | 590 | 19 | 520 | 24,2 | 330 | 27,5 | 72 |
| " | 2210 | 22,1 | 930 | 31,4 | 740 | 38,8 | 360 | 42,4 | 58 |
| " | 7700 | 77 | 460 | 81,6 | 310 | 84,7 | 120 | 85,9 | 14 |
| " | 7400 | 74 | 720 | 81,2 | 480 | 86 | 200 | 88 | 12 |
| Wofatite | | | | | | | | | |
| L 150 | 6900 | 69 | 780 | 76,8 | 320 | 80 | 200 | 82 | 18 |
| L 160 | 6770 | 67,7 | 1030 | 78 | 450 | 82,5 | 260 | 85,1 | 15 |

**Tabelle 21:** Absorption des $UX_1$ in 0,1n HCl an Anionenaustauschern.
Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 0,5n HCl.

Die gefüllten Säulen wurden mit 1 ml UX-Lösung beladen und mit 0,5n HCl in vier Fraktionen eluiert (vgl. Tabelle 22).

| Anionenaus-tauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 9190 | 91,9 | 230 | 93,2 | 30 | 93,5 | 5 | 93,6 | 6 |
| " | 9250 | 92,5 | 410 | 96,6 | 60 | 97,2 | 30 | 97,5 | 2 |
| Dowex 1X10 | 9370 | 93,7 | 190 | 95,6 | 40 | 96 | 20 | 96,2 | 4 |
| " | 9500 | 95 | 50 | 95,5 | 5 | 95,5 | 5 | 95,6 | 4 |
| Dowex 2X4 | 9100 | 91 | 70 | 91,7 | 80 | 92,5 | 20 | 92,7 | 7 |
| " | 9250 | 92,5 | 300 | 95,5 | 20 | 95,7 | 30 | 96 | 4 |
| Dowex 2X10 | 8500 | 85 | 50 | 85,5 | 20 | 85,7 | 10 | 85,8 | 14 |
| Dowex 3 | 8720 | 87,2 | 160 | 88,8 | 80 | 89,6 | 10 | 89,7 | 10 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 410 | 8830 | 88,3 | 120 | 89,5 | 50 | 90 | 40 | 90,4 | 10 |
| IRA 401 | 8780 | 87,8 | 220 | 90 | 160 | 91,6 | 40 | 92 | 8 |
| IRA 410 | 8200 | 82 | 400 | 86 | 50 | 86,5 | 10 | 86,6 | 13 |
| IR 4 B | 9240 | 92,4 | 340 | 95,8 | 80 | 96,6 | 50 | 97,1 | 3 |
| IR 45 | 8460 | 84,6 | 760 | 92,2 | 160 | 93,8 | 40 | 94,2 | 6 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-4 | 6900 | 69 | 1520 | 84,2 | 540 | 89,6 | 90 | 91,5 | 8 |
| " | 7200 | 72 | 1560 | 87,6 | 640 | 94 | 200 | 96 | 4 |
| A-7 | 7380 | 73,8 | 570 | 79,5 | 400 | 83,5 | 160 | 85,1 | 15 |
| " | 9700 | 97 | 160 | 98,6 | 30 | 98,9 | 10 | 99 | 1 |
| A-30 | 9620 | 96,2 | 130 | 97,5 | 50 | 98 | 10 | 98,1 | 2 |
| A-42 | 9490 | 94,9 | 240 | 97,3 | 20 | 97,5 | 10 | 97,6 | 2 |
| A-102 D | 9420 | 94,2 | 240 | 96,6 | 60 | 97,2 | 20 | 97,4 | 3 |
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SAR | 9560 | 95,6 | 330 | 98,9 | 10 | 99 | 10 | 99,1 | 1 |
| WBR | 9360 | 93,6 | 290 | 96,5 | 40 | 96,9 | 20 | 97,1 | 3 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 8860 | 88,6 | 640 | 95 | 160 | 96,6 | 80 | 97,4 | 3 |
| ES 26 | 9380 | 93,8 | 320 | 97 | 60 | 97,6 | 40 | 98 | 2 |
| E 7 P | 8420 | 84,2 | 500 | 89,2 | 180 | 91 | 110 | 92,1 | 8 |
| Lewatite | | | | | | | | | |
| MN | 8870 | 88,7 | 330 | 92 | 130 | 93,3 | 80 | 94,1 | 6 |
| MIH | 8690 | 86,9 | 450 | 91,4 | 60 | 93 | 60 | 93,6 | 6 |
| MI | 8500 | 85 | 470 | 89,7 | 180 | 91,5 | 100 | 92,5 | 7 |
| MII | 7900 | 79 | 740 | 86,4 | 260 | 89 | 100 | 90 | 10 |
| " | 6000 | 60 | 860 | 68,6 | 460 | 73,2 | 260 | 75,8 | 24 |
| Wofatite | | | | | | | | | |
| L 150 | 9340 | 93,4 | 220 | 95,6 | 90 | 96,5 | 50 | 97 | 3 |
| L 160 | 8880 | 88,8 | 510 | 93,9 | 180 | 95,7 | 110 | 96,8 | 3 |

Tabelle 22: Absorption des $UX_1$ in 0,5n HCl an Anionenaustauschern. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 2 n HCl

Die mit Austauscher gefüllten Säulen werden mit 1 ml UX-Lösung in 2 n HCl beladen und anschließend in vier Fraktionen mit 2 n HCl eluiert (Tabelle 23, s.S. 72 a ).

| Anionenaustauscher | Fraktionen 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 9430 | 94,3 | 410 | 98,4 | 10 | 98,5 | 10 | 98,6 | 1 |
| " | 6750 | 67,5 | 1950 | 87 | 720 | 94,2 | 140 | 95,6 | 4 |
| " | 8310 | 83,1 | 1500 | 98,1 | 140 | 99,5 | 10 | 99,6 | 0 |
| Dowex 1X10 | 9630 | 96,3 | 120 | 97,5 | 30 | 97,8 | 10 | 97,9 | 2 |
| Dowex 2X4 | 8400 | 84 | 340 | 87,4 | 180 | 89,2 | 130 | 90,5 | 9 |
| " | 8850 | 88,5 | 460 | 93,1 | 180 | 94,9 | 80 | 95,7 | 4 |
| Dowex 2X10 | 8950 | 89,5 | 450 | 94 | 100 | 95 | 60 | 95,6 | 4 |
| Dowex 3 | 8760 | 87,6 | 660 | 94,2 | 130 | 95,5 | 70 | 96,2 | 4 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 400 | 8790 | 87,9 | 340 | 91,3 | 140 | 92,7 | 70 | 93,4 | 7 |
| IRA 401 | 8080 | 80,8 | 660 | 87,4 | 340 | 90,8 | 20 | 91,0 | 9 |
| IRA 410 | 8760 | 87,6 | 590 | 93,5 | 80 | 94,3 | 10 | 94,4 | 6 |
| IR 4 B | 9400 | 94 | 370 | 97,7 | 80 | 98,5 | 30 | 98,8 | 1 |
| IR 45 | 8740 | 87,4 | 780 | 95,2 | 80 | 96 | 10 | 96,1 | 4 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-4 | 7280 | 72,8 | 1120 | 84 | 570 | 89,7 | 190 | 91,6 | 8 |
| A-7 | 6270 | 62,7 | 1100 | 73,7 | 540 | 79,1 | 330 | 82,4 | 18 |
| " | 8500 | 85 | 450 | 89,5 | 250 | 92 | 140 | 93,4 | 7 |
| A-30 | 7170 | 71,7 | 620 | 77,9 | 590 | 83,8 | 210 | 85,9 | 14 |
| A-42 | 7900 | 79 | 740 | 86,4 | 270 | 89,1 | 160 | 90,7 | 9 |
| A-102 D | 7660 | 76,6 | 510 | 81,7 | 410 | 85,8 | 160 | 87,4 | 13 |
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SAR | 9000 | 90 | 360 | 93,6 | 120 | 94,8 | 70 | 95,5 | 4 |
| WBR | 8550 | 85,5 | 480 | 90,3 | 230 | 92,6 | 190 | 94,5 | 5 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 5850 | 58,5 | 1400 | 72,5 | 970 | 82,2 | 490 | 87,1 | 13 |
| " | 6870 | 68,7 | 1030 | 79 | 620 | 85,2 | 480 | 90 | 10 |
| " | 7310 | 73,1 | 940 | 82,5 | 620 | 88,7 | 370 | 92,4 | 8 |
| " | 8000 | 80 | 580 | 85,8 | 520 | 91 | 350 | 94,5 | 5 |
| " | 7490 | 74,9 | 990 | 84,8 | 500 | 89,8 | 270 | 92,5 | 7 |
| " | 8000 | 80 | 1300 | 93 | 500 | 98 | 200 | 100 | 0 |
| " | 8560 | 85,6 | 790 | 93,5 | 450 | 98 | 200 | 100 | 0 |
| ES 26 | 7300 | 73 | 640 | 79,4 | 420 | 83,6 | 200 | 85,6 | 14 |
| E 7 P | 5320 | 53,2 | 950 | 62,7 | 750 | 70,2 | 440 | 74,6 | 25 |
| " | 8640 | 86,4 | 570 | 92,1 | 230 | 94,4 | 90 | 95,3 | 5 |
| Lewatite | | | | | | | | | |
| MN | 8060 | 80,6 | 880 | 89,4 | 360 | 93 | 160 | 94,6 | 5 |
| MN | 8720 | 87,2 | 510 | 92,3 | 340 | 95,7 | 130 | 97 | 3 |
| MN | 8450 | 84,5 | 950 | 94 | 360 | 97,6 | 110 | 98,7 | 1 |
| MIH | 9310 | 93,1 | 450 | 97,6 | 90 | 98,5 | 30 | 98,8 | 1 |
| " | 9240 | 92,4 | 410 | 96,5 | 190 | 98,4 | 60 | 99 | 1 |
| MI | 9160 | 91,6 | 470 | 96,3 | 110 | 97,4 | 60 | 98 | 2 |
| " | 9170 | 91,7 | 470 | 96,4 | 200 | 98,4 | 110 | 99,5 | 0 |
| MII | 8420 | 84,2 | 780 | 91 | 340 | 94,4 | 160 | 96 | 4 |
| " | 8370 | 83,7 | 630 | 92 | 450 | 96,5 | 200 | 98,5 | 1 |
| " | 8550 | 85,5 | 620 | 91,7 | 400 | 95,7 | 130 | 97 | 3 |
| Wofatite | | | | | | | | | |
| L 150 | 9750 | 97,5 | 250 | 100 | - | - | - | 100 | 0 |
| " | 9030 | 90,3 | 550 | 95,8 | 270 | 98,3 | 100 | 99,3 | 1 |
| " | 9760 | 97,6 | 240 | 100 | - | - | - | 100 | 0 |
| L 160 | 9150 | 91,5 | 380 | 95,3 | 120 | 96,5 | 110 | 97,6 | 2 |

Tabelle 23: Absorption des $UX_1$ in 2n HCl an Anionenaustauschern. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 6n HCl.

Die mit Austauscher gefüllten Säulen werden mit 1 ml $UX_1$-Lösung in 6n HCl beladen und anschließend in vier Fraktionen mit 6n HCl eluiert.

| Anionenaustauscher | Fraktionen 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 8400 | 84 | 1200 | 96 | 50 | 96,5 | 0 | 96,5 | 3 |
| Dowex 1X10 | 9200 | 92 | 160 | 93,6 | 20 | 93,8 | 10 | 93,9 | 6 |
| Dowex 2X4 | 8430 | 83,4 | 470 | 89 | 370 | 92,7 | 150 | 94,2 | 6 |
| Dowex 2X10 | 9530 | 95,3 | 130 | 96,6 | 190 | 98,5 | 20 | 98,7 | 1 |
| Dowex 3 | 8260 | 82,6 | 380 | 86,4 | 330 | 89,7 | 180 | 91,5 | 8 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 400 | 8800 | 88 | 400 | 92 | 260 | 94,6 | 90 | 95,5 | 4 |
| IRA 401 | 8310 | 83,1 | 590 | 89 | 360 | 92,6 | 130 | 93,9 | 6 |
| IRA 410 | 8800 | 88 | 570 | 93,7 | 90 | 94,6 | 50 | 95,1 | 5 |
| IR 4 B | 7000 | 70 | 1190 | 81,9 | 650 | 88,4 | 270 | 91,1 | 9 |
| IR 45 | 8070 | 80,7 | 1050 | 91,2 | 460 | 95,8 | 120 | 97 | 3 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-4 | 6730 | 67,3 | 1600 | 83,3 | 830 | 91,6 | 360 | 95,2 | 5 |
| " | 7080 | 70,8 | 1000 | 80,8 | 660 | 87,4 | 220 | 89,6 | 10 |
| A-7 | 6760 | 67,6 | 1000 | 77,6 | 540 | 83 | 250 | 85,5 | 14 |
| A-30 | 6140 | 61,4 | 1250 | 73,9 | 710 | 81 | 450 | 85,5 | 14 |
| " | 5650 | 56,5 | 1450 | 71 | 1020 | 81,2 | 380 | 85 | 15 |
| A-42 | 9000 | 90 | 500 | 95 | 100 | 96 | 50 | 96,5 | 3 |
| A-102 D | 8150 | 81,5 | 600 | 87,5 | 310 | 90,6 | 150 | 92,1 | 8 |
| " | 8720 | 87,2 | 510 | 92,3 | 420 | 96,5 | 230 | 98,8 | 1 |
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SAR | 9140 | 91,4 | 240 | 93,8 | 60 | 94,4 | 40 | 94,8 | 5 |
| WBR | 8560 | 85,6 | 650 | 92,1 | 210 | 94,2 | 100 | 95,2 | 5 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 8650 | 86,5 | 510 | 91,6 | 300 | 94,6 | 100 | 95,6 | 4 |
| ES 26 | 7970 | 79,7 | 780 | 87,5 | 350 | 91 | 200 | 93 | 7 |
| E 7 P | 3930 | 39,3 | 1680 | 56,1 | 1600 | 72,1 | 770 | 79,8 | 20 |
| " | 3590 | 35,9 | 1750 | 53,4 | 1560 | 69 | 840 | 77,4 | 23 |
| Lewatite | | | | | | | | | |
| MN | 8540 | 85,4 | 600 | 91,4 | 290 | 94,3 | 110 | 95,4 | 5 |
| MIH | 7830 | 78,3 | 640 | 84,7 | 390 | 88,6 | 180 | 90,4 | 10 |
| MI | 7060 | 70,6 | 870 | 79,3 | 450 | 83,8 | 220 | 86 | 14 |
| MII | 4550 | 45,5 | 2090 | 66,4 | 1290 | 79,3 | 420 | 83,5 | 16 |
| " | 3020 | 30,2 | 2660 | 56,8 | 2040 | 77,2 | 830 | 85,5 | 14 |
| Wofatite | | | | | | | | | |
| L 150 | 4790 | 47,9 | 1950 | 67,4 | 1180 | 79,2 | 240 | 81,6 | 18 |
| L 160 | 6280 | 62,8 | 1420 | 77 | 800 | 85 | 370 | 88,7 | 11 |

Tabelle 24: Absorption des $UX_1$ in 6n HCl an Anionenaustauschern. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

### 3.23 Versuch mit UX-Lösung hergestellt durch Rückgewinnung aus Eluaten

Die Eluate der ersten und zweiten Fraktion aller Versuche wurden in dafür vorgesehenen Behältern aufbewahrt und schließlich aufgearbeitet, um das darin noch enthaltene UX wieder den Versuchen zuzuführen. Die Eluate wurden zunächst unter der IR-Lampe in einer großen Vorlage eingedampft. Nachdem die Lösung weitgehend eingedampft war, wurde die Vorlage gegen eine andere, kleinere umgetauscht. Es wurde bis fast zur Trockne weiter eingeengt. Als Rückstand verblieb eine braune Salzkruste. Dieser braune Rückstand resultierte aus dem Abrieb der Ionenaustauscher und konnte durch Oxydation entfernt werden. Die Salzreste ($NH_4Cl$ + NaCl) stammten aus der Herstellung der UX-Präparaten.

Zunächst wurde der Rückstand dreimal hintereinander mit je 1 ml konzentrierter Salpetersäure gemischt mit einem Tropfen 70 %iger Perchlorsäure abgeraucht. Damit konnte die organische Substanz oxydativ vollständig beseitigt werden. Anschließend wurde noch dreimal hintereinander mit einigen ml konzentrierter Salzsäure abgeraucht, um restliche Salpetersäure zu entfernen und dann mit 0,1 n HCl aufgenommen. Die entstandene Lösung wurde durch eine Glasfritte G 4 direkt in den UX-Vorratsbehälter (Polyäthylen) filtriert. Die Aktivität für 1 ml dieser Lösung wurde bestimmt und die Lösung dann soweit verdünnt, daß die Zählrate ( 1 ml Lösung auf 15 ml Meßvolumen verdünnt ) jetzt bei 10000 cpm lag.

Die Ergebnisse bei Verwendung dieser Lösungen sind in Tabelle 25 (s.S. 75) wiedergegeben.

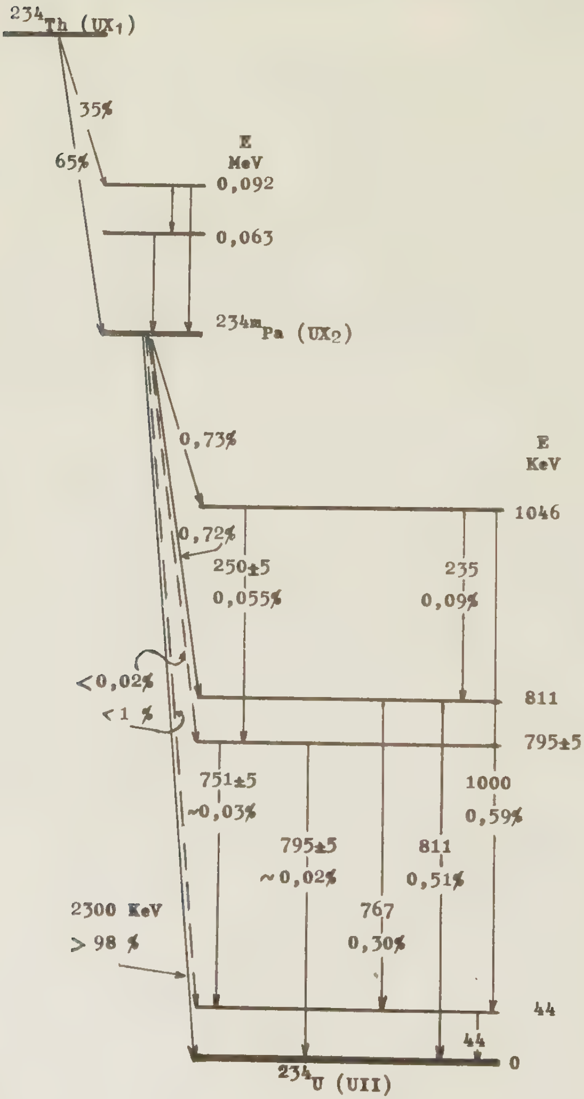



Abbildung 9: Zerfallsschema des $UX_1$ und $UX_2$

(vgl. Seite 57)

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 1410 | 14,1 | 90 | 15 | 90 | 15,9 | 100 | 16,9 | 83 |
| Dowex 1X10 | 1940 | 19,4 | 90 | 20,3 | 110 | 21,4 | 70 | 22,1 | 78 |
| Dowex 2X4 | 2190 | 21,9 | 100 | 22,9 | 90 | 23,8 | 80 | 24,6 | 75 |
| Dowex 2X10 | 1850 | 18,5 | 100 | 19,5 | 100 | 20,5 | 90 | 21,4 | 79 |
| Dowex 3 | 1740 | 17,4 | 260 | 20 | 250 | 22,5 | 160 | 24,1 | 76 |
| Amb. IRA 410 | 2160 | 21,6 | 140 | 23 | 70 | 23,7 | 40 | 24,1 | 76 |
| " " " | 1980 | 19,8 | 250 | 22,3 | 160 | 23,9 | 130 | 25,2 | 75 |
| Perm. ESB 26 | 1980 | 19,8 | 160 | 21,4 | 150 | 22,9 | 110 | 24 | 76 |
| Perm. ES 26 | 2260 | 22,6 | 130 | 23,9 | 110 | 25 | 90 | 25,9 | 74 |
| Lewatit MN | 1580 | 15,8 | 470 | 20,5 | 210 | 22,6 | 100 | 23,6 | 76 |
| Lewatit MIH | 2800 | 28 | 240 | 30,4 | 160 | 32 | 80 | 32,8 | 67 |
| Lewatit MI | 2850 | 28,5 | 390 | 32,4 | 240 | 34,8 | 140 | 36,2 | 64 |

Tabelle 25: Absorption von UX in 0,1 n HCl (aus zurückgewonnener UX-Aktivität) an Anionenaustauschern.
Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

## 4. Darstellung reiner UX-Lösungen durch Solventextraktion mit α-Thenoyltrifluoraceton

Die Ergebnisse mit UX-Lösungen dargestellt nach der Methode von VEIT deuteten darauf hin, daß die untersuchten Austauscher nicht allein für die unterschiedliche Absorption des UX an den Anionenaustauschern verantwortlich waren (vgl. Allgem.Teil, S.35 ). Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, um das UX vom Uran nach anderen Methoden zu isolieren. Am zweckmäßigsten erschien die Darstellung des UX durch Solventextraktion mit TTA (vgl.auch Allgem.Teil, S.20 ), wie sie von mehreren Autoren (53-55,62-64) beschrieben wurde.

Die Trennung Th(UX)/U ist ab pH $\geq$ 1 mit TTA gut möglich, da die Bildungstendenz von U-TTA-Komplexen bei diesem Wert noch sehr gering ist, andererseits die Komplexstärke des Th-TTA-Komplexes schon recht hoch ist.

### 4.10 Direkte Extraktion des UX mit TTA/Xylol aus Uranyllösungen

Die ersten Extraktionsversuche zielten darauf, möglichst schnell zu einem UX-Präparat zu gelangen, das für die Zwecke der Absorptionsversuche brauchbar war. Deshalb wurde zunächst die direkte Extraktion aus Uranylsalzen ohne jede Vortrennung geprüft.

### 4.11 Extraktion des UX aus Uranylnitrat

50,2 g (0,1 Mol) $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurden in 200 ml 0,05 n $HNO_3$ gelöst. In einem Schütteltrichter nach Squibb wurde die Lösung fünfmal mit je 20 ml einer 0,2 molaren TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Dabei war zu beachten, daß die beiden Phasen lange genug (ca. fünf Minuten) durchgeschüttelt wurden, um eine Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen. Die organische Phase wurde anschließend durch ein Papierfilter direkt in einen zweiten Schütteltrichter filtriert. Die Filtration ist notwendig, da sich die beiden Phasen nie völlig entmischen; durch diese Methode werden aber die Reste der wässrigen Phase gänzlich zurückgehalten. Die organische Phase enthält noch Uran, das sich durch Rückextraktion mit etwa 20 ml 0,05 n $HNO_3$ beseitigen ließ. Der Endpunkt bzw. die Reinheit der organischen Phase von Uran wurde folgendermaßen geprüft: In der abgetrennten 0,05 n salpetersauren wässrigen

Phase wurden die Uranylionen mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid nachgewiesen. Um alles Uran aus der organischen Phase herauszuwaschen, wurden etwa fünf Extraktionen mit der verdünnten Salpetersäure durchgeführt. Das UX wurde dabei nicht extrahiert, was leicht mit dem Endfensterzählrohr überprüft werden konnte.

Zur Rückgewinnung des UX aus TTA/Xylol wurden fünf Extraktionen mit etwa 20 ml 6 n HCl durchgeführt. Die Rückextraktion des UX verläuft quantitativ. Das Volumen von 100 ml 6 normal salzsaurer UX-Lösung wurde durch ein Papierfilter in eine Eindampfvorlage filtriert und unter der IR-Lampe vorsichtig eingedampft. Nach Abdampfen der Säure wurde der Rückstand mit 20 ml 0,1 n HCl aufgenommen und über ein Membranfilter in den Polyäthylenvorratsbehälter gesaugt.

Der Absorptionsversuch wurde an Amberlite IRA 410 durchgeführt. Die Säule wurde dazu mit 1 ml UX-Lösung beladen und anschließend mit 18 ml 0,1 n HCl in vier Fraktionen (3, 3, 6 und 6 ml) eluiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 wiedergegeben.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite IRA 410 | 8140 | 81,4 | 160 | 83 | 50 | 83,5 | 50 | 84 | 16 |
| | 8350 | 83,5 | 150 | 85 | 60 | 85,6 | 10 | 85,6 | 14 |

Tabelle 26: Absorption des UX in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410, hergestellt durch Extraktion von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit TTA. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

## 4.12 Extraktion des UX aus Natriumuranylacetat

47,0 g (0,1 Mol) $NaUO_2(CH_3CO)_3$ wurden in 300 ml Wasser eingetragen und unter Rühren tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Dabei wurde das Salz in Lösung gebracht und ein pH-Wert von 1,5 (pH-Papier "Merck") eingestellt. Diese Lösung wurde wieder mit einer 0,2 molaren TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Nach sieben Extraktionen mit je 20 ml TTA-Lösung war die Aktivität in der wässrigen Phase bis auf 1 % abgereichert worden.

Die Aktivitätsabnahme bei der Extraktion der wässrigen Phase war folgende:

15 ml Natriumuranylacetatlösung hatten vor der Extraktion mit TTA etwa 15280 cpm.

15 ml dieser Lösung hatten nach der

1. Extraktion: 7150 cpm
2. Extraktion: 2320 cpm
3. Extraktion: 690 cpm
4. Extraktion: 580 cpm
5. Extraktion: 250 cpm
6. Extraktion: 200 cpm
7. Extraktion: 150 cpm

Die organische Phase wurde wieder filtriert und sechsmal mit je 20 ml 0,05 n $HNO_3$ gewaschen, bis die Reaktion auf Uranylionen mit Ferrocyanidionen negativ war. Anschließend wurde sechsmal mit je 20 ml 6 n HCl das UX zurück extrahiert. Diese Rückextraktion verlief quantitativ. Die wässrige Phase wurde wieder in eine Eindampfvorlage filtriert und unter der IR-Lampe eingedampft. Der radioaktive Rückstand wurde anschließend mit 20 ml 0,1 n HCl aufgenommen. Die Absorptionsversuche wurden wie vorher mit Amberlite IRA 410 durchgeführt (vgl. Tabelle 27):

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite IRA 410 | 8800 | 88 | 200 | 90 | 100 | 91,0 | 50 | 91,5 | 8 |

Tabelle 27: Absorption des UX aus 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410, hergestellt durch Extraktion mit TTA-Lösung aus $NaUO_2(CH_3CO)_3$-Lösung. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

### 4.20 Extraktion nach teilweiser Vortrennung nach VEIT

In Uranlösungen steht das $^{238}U$ mit seinem ersten Folgeprodukt UX im radioaktiven Gleichgewicht, d.h. in diesem Falle liegen UX und $^{238}U$ in einem Atom-Verhältnis von $\sim 1 : 10^{10}$ vor. Die Trennung mit Hilfe des TTA-Komplexes verläuft unter diesen

Bedingungen etwas ungünstiger. Aus diesem Grunde erschien eine Vortrennung U/Th angebracht. Im folgenden werden die Versuche beschrieben in denen das UX durch TTA-Extraktion gewonnen wurde, nachdem eine teilweise Vortrennung nach VEIT vorangegangen war.

### 4.21 Extraktion des UX aus dem Filtrat nach dem Auskristallisieren des Natriumuranylacetats

Aus einem Ansatz mit 0,1 Mol $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ wurde das Filtrat nach dem Auskristallisieren des $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ der Extraktion mit 0,2 molarer TTA-Xylol-Lösung unterworfen. Dabei war zu beachten, daß das Natriumuranylacetat vollständig ausgefallen war, da sonst die Trennung der beiden Phasen durch nachträglich ausfallenden Niederschlag des Salzes gestört wurde. Das Filtrat wurde nun dreimal nacheinander mit je 20 ml TTA/Xylol-Lösung extrahiert, die gesammelte organische Phase mehrmals mit 20 ml 0,05 n $HNO_3$ gewaschen, bis die Reaktion auf $UO_2^{2+}$ negativ ausgefallen war, und über einen Papierfilter in einen zweiten Schütteltrichter filtriert. Der Verlauf der in der wässrigen Phase verbliebenen Aktivität ist im folgenden wiedergegeben:

15 ml der wässrigen Phase hatten vor der Extraktion mit TTA 16500 cpm.

15 ml dieser Lösung hatten nach der

1. Extraktion: 430 cpm = 2,6 %
2. Extraktion: 100 cpm = 0,6 %
3. Extraktion: 40 cpm = 0,24 %

der Ausgangsaktivität.

Die Rückextraktion wurde wieder mit 6 n HCl durchgeführt. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 20 ml Säure war das UX praktisch vollständig in die wässrige Phase überführt. Die Säure wurde vorsichtig unter der IR-Lampe eingedampft und der radioaktive Rückstand in 20 ml 0,1 n HCl aufgenommen. Das Ergebnis der Absorption dieses Präparates ist in Tabelle 28 wiedergegeben.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite | 4560 | 45,6 | 1250 | 58,1 | 790 | 66 | 440 | 70,4 | 30 |
| IRA 410 | 4320 | 43,2 | 1100 | 54,2 | 780 | 62 | 520 | 67,2 | 33 |

Tabelle 28: Absorption des UX aus 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 nach teilweiser Abtrennung von Uran nach VEIT und Extraktion mit TTA. Ausgangsaktivität: 1 ml = 1oooo cpm in 15 ml Meßvolumen.

### 4.22 <u>Extraktion des UX mit TTA nach der Uranatfällung</u>

Ein Ansatz mit 0,1 Mol Natriumuranylacetat wurde bis zu der Uranatfällung nach der Methode von VEIT verarbeitet. Die Uranatfällung wurde mit wenigen Millilitern konzentrierter Salzsäure von einer Glasfritte G 4 gelöst und die salzsaure Uranyllösung in eine Eindampfvorlage gesaugt und eingedampft. Der Rückstand wurde in 50 ml 0,05 n $HNO_3$ aufgenommen und fünfmal mit je 20 ml 0,2 molarer TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase durch Waschen mit 0,05 n $HNO_3$ vom Uran befreit und über ein Papierfilter in einen zweiten Schütteltrichter filtriert. Danach erfolgte die Rückextraktion des UX mit 6 n HCl und die weitere Verarbeitung wie beschrieben. Die Absorptionsergebnisse mit diesem Präparat an Amberlite IRA 410 sind in Tabelle 29 wiedergegeben.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite | 6950 | 69,5 | 780 | 77,3 | 370 | 81 | 260 | 83,6 | 16 |
| IRA 410 | 7120 | 71,2 | 730 | 78,5 | 420 | 82,7 | 210 | 83,8 | 16 |

Tabelle 29: Absorption des UX aus 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 hergestellt durch Extraktion mit TTA nach teilweiser Vortrennung nach VEIT. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

### 4.3 Extraktion von UX mit TTA nach vollständiger Abtrennung des Urans nach VEIT

0,1 Mol Natriumuranylacetat wurden nach der Methode von VEIT auf UX aufgearbeitet. Die nach der Elution des Austauschers mit konzentrierter Salzsäure erhaltene UX-Lösung wurde unter der IR-Lampe vorsichtig eingedampft und anschließend der radioaktive Rückstand mit 50 ml 0,1 n HCl aufgenommen und mit Wasser auf 0,05 n HCl verdünnt. Die 100 ml 0,05 n salzsaure UX-Lösung wurden fünfmal mit je 20 ml 0,2 molarer TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Da in diesem Falle das Uran quantitativ abgetrennt war, konnte sofort mit 6 n HCl rückextrahiert werden. Die salzsaure Lösung wurde abfiltriert, eingedampft und in 20 ml 0,1 n HCl aufgenommen. Die Absorption dieses UX-Präparates an Amberlite IRA 410 wurde in mehreren Versuchen überprüft, da dieses Präparat eine überraschend niedrige Absorption gegenüber dem Austauscher zeigte. Davon sind in Tabelle 30 drei Resultate wiedergegeben.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite IRA 410 | 8850 | 88,5 | 550 | 94 | 100 | 95 | 60 | 95,6 | 4 |
| | 8660 | 86,6 | 750 | 94,1 | 140 | 95,5 | 60 | 96,1 | 4 |
| | 8880 | 88,8 | 470 | 93,5 | 170 | 95,2 | 80 | 96 | 4 |

Tabelle 30: Absorption des UX aus 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 hergestellt durch Extraktion mit TTA nach vollständiger Abtrennung nach VEIT. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

## 5. Modifizierte Verfahren zur Darstellung radiochemisch und chemisch reiner UX-Lösungen

Für die Präparation des UX unter Zuhilfenahme der Solventextraktion mit TTA schien sich durch Änderung und Kombination der angegebenen Verfahren ein Weg aufzuzeigen, der es ermöglicht, UX-Präparate herzustellen, die am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA 410 nur noch gering bzw. nicht mehr absorbiert werden. Die kombinierten Verfahren und Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt.

### 5.1 Extraktion des UX nach zwischengeschalteter Fällung mit Träger

Aus 0,1 Mol Natriumuranylacetat wurde nach VEIT durch Auskristallisieren das acetathaltige Filtrat, das die gesamte UX-Menge und das restliche Uran enthält, dargestellt. Daran anschließend wurde wie unter Abschnitt 4.21 durch TTA-Lösung extrahiert. Das mitextrahierte Uran wurde n i c h t mit verdünnter Säure ausgewaschen, sondern sofort mit 6 n HCl zurückextrahiert. Nach fünfmaligem Extrahieren mit je 20 ml 6 n HCl wurde die saure UX-Uran-Lösung eingeengt. Zu dieser Lösung wurden etwa fünf Tropfen 0,02 m Uranylnitratlösung zusätzlich als Träger zugesetzt und auf etwa 50 ml verdünnt. Diese Lösung wurde jetzt erwärmt und durch Urotropinzusatz das Uran als Uranat ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird die Uranatfällung mit 6 n HCl gelöst, auf 1 ml eingeengt und mit 100 ml Wasser auf $\sim$ 0,05 n HCl verdünnt. Diese Lösung wird dann dreimal mit je 20 ml 0,2 molarer TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird wieder filtriert, mitextrahiertes Uran mit 0,05 n HCl aus der organischen Phase gewaschenund anschließend fünfmal mit je 20 ml 6 n HCl das UX durch Extraktion aus der organischen Phase zurückgewonnen. Die salzsaure Lösung wird filtriert und vorsichtig unter der IR-Lampe eingedampft. Den radioaktiven Rückstand löst man in 4 ml 0,5 n HCl , verdünnt dann auf 20 ml und filtriert über ein Membranfilter in den Vorratsbehälter. Die Ergebnisse mit diesem Präparat sind in Tabelle 31 zusammengestellt.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite IRA 410 | 9670 | 96,7 | 200 | 98,7 | 50 | 99,2 | 30 | 99,5 | 0 |
| | 9390 | 93,9 | 510 | 99 | 40 | 99,4 | 10 | 99,5 | 0 |

Tabelle 31: Absorption des UX in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 hergestellt durch TTA-Extraktion nach einem modifizierten Verfahren.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich schon diese kleine Umänderung der Methode stark auf die Absorption auswirkt.

## 5.2 Extraktion des UX nach vorheriger Fällung mit Träger und dessen vollständiger Abtrennung am Anionenaustauscher.

0,1 Mol Natriumuranylacetat wurde nach dem gleichen Verfahren wie unter Abschnitt 5.1 verarbeitet. Die Urotropinfällung wird jetzt in wenigen Milliliter konzentrierter Salzsäure aufgelöst und über einen Anionenaustauscher (vgl. Methode VEIT) gegeben und damit das Uran abgetrennt. Das Eluat dampft man dann bis auf einen Milliliter ein und verdünnt auf 100 ml mit Wasser ($\sim$ 0,05 n HCl). Diese Lösung wird jetzt fünfmal mit je 20 ml 0,2 molarer TTA-Xylol-Lösung extrahiert und wie üblich weiterverarbeitet. Aus diesem Verfahren resultiert ein 0,1 n salzsaures UX-Präparat, das am Amberlite IRA 410 nicht mehr absorbiert wird ( vgl. Tabelle 32).

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite IRA 410 | 9820 | 98,2 | 140 | 99,6 | 30 | 99,9 | 10 | 100 | 0 |
| | 9500 | 95 | 400 | 99 | 50 | 99,5 | 20 | 99,7 | 0 |

Tabelle 32: Absorption des UX in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410, dargestellt nach einem modifizierten Verfahren. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

## 5.3 Mehrmalige Extraktion mit TTA nach teilweiser Abtrennung des Uran-X nach VEIT

Ein Ansatz mit 0,1 Mol Natriumuranylacetat wurde (vgl. Abschnitt 4.21 und 5.1) umkristallisiert und das Filtrat wie unter Abschnitt 4.21 mit TTA extrahiert. Nach dem Filtrieren der organischen Phase wird das UX zusammen mit Uran mit 6 n HCl extrahiert (vgl. Abschnitt 5.1). Dazu wird die TTA-Lösung fünfmal mit je 20 ml 6 n HCl durchgeschüttelt. Die abgetrennte und filtrierte 6 n salzsaure Lösung wird eingeengt, in 100 ml 0,05 n HCl wieder aufgenommen und zum zweiten Male mit einer 0,2 molaren TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wird dazu dreimal hintereinander mit je 20 ml TTA-Lösung durchgeschüttelt. Anschließend wird aus der organischen Phase durch Waschen mit 0,05 n Säure das Uran abgetrennt. UX wird mit 6 n HCl wie eben beschrieben extrahiert und nach dem Eindampfen der sauren UX-Lösung eine dritte TTA-Extraktion angeschlossen. Die weitere Aufarbeitung geschah in der gleichen Reihenfolge wie oben beschrieben. Auch die so erhaltene UX-Lösung zeigte am Amberlite IRA 410 keine Absorption mehr (vgl. Tabelle 33).

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Amberlite IRA 410 | 9180 | 91,8 | 650 | 98,3 | 60 | 98,9 | 10 | 99 | 0 |

Tabelle 33: Absorption des UX in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410, dargestellt nach einem modifizierten Verfahren. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Mit diesen UX-Lösungen, die keine Absorption an Amberlite IRA 410 zeigten, wurden nun sämtliche Austauscher in 0,1 n und 0,5 n Salzsäure noch einmal untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 34 und 35 (Seite 85 und 86) festgehalten.

Elution mit 0,1n HCl.

Die mit Austauscher gefüllten Säulen wurden mit 1 ml 0,1n salzsaurer $UX_1$-Lösung beladen und in vier Fraktionen mit 18 ml (3, 3, 6 und 6 ml) 0,1n HCl eluiert.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 9750 | 97,5 | 200 | 99,5 | 50 | 100 | 10 | 100 | 0 |
| Dowex 1X10 | 9900 | 99 | 100 | 100 | 10 | – | – | 100 | 0 |
| Dowex 2X4 | 9650 | 96,5 | 300 | 99,5 | 50 | 100 | – | 100 | 0 |
| Dowex 2X10 | 8700 | 87 | 400 | 91 | 20 | 91,2 | – | 91,2 | 9 |
| Dowex 3 | 8400 | 84 | 1000 | 94 | 240 | 96,4 | 60 | 97 | 3 |
| Dowex 4 | 8540 | 85,4 | 1240 | 96,8 | 170 | 98,5 | 100 | 99,5 | 0 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 400 | 9650 | 96,5 | 210 | 98,6 | 60 | 99,2 | 30 | 99,5 | 0 |
| IRA 401 | 9230 | 92,3 | 370 | 97 | 60 | 97,6 | 40 | 98 | 2 |
| IRA 410 | 9040 | 90,4 | 830 | 98,7 | 60 | 99,3 | 20 | 99,5 | 0 |
| IR 4 B | 8020 | 80,2 | 1130 | 91,5 | 250 | 94 | 100 | 95 | 5 |
| IR 45 | 7300 | 73 | 1720 | 90,2 | 240 | 92,6 | 60 | 93,2 | 7 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-4 | 6850 | 68,5 | 1870 | 87,2 | 650 | 93,7 | 190 | 95,6 | 4 |
| A-7 | 4720 | 47,2 | 1450 | 61,7 | 870 | 70,4 | 340 | 73,8 | 26 |
| A-30 | 8660 | 86,6 | 520 | 91,8 | 160 | 93,4 | 40 | 93,8 | 6 |
| A-42 | 8700 | 87 | 900 | 96 | 80 | 96,8 | 20 | 97 | 3 |
| A-102 D | 8650 | 86,5 | 700 | 93,5 | 100 | 94,5 | 20 | 94,7 | 5 |
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SAR | 8850 | 88,5 | 800 | 96,5 | 50 | 97 | 5 | 97 | 3 |
| SBR | 9240 | 92,4 | 610 | 98,5 | 100 | 99,5 | 30 | 99,8 | 0 |
| WBR | 9360 | 93,6 | 380 | 97,4 | 60 | 98 | 20 | 98,2 | 2 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 8850 | 88,5 | 910 | 97,6 | 90 | 98,5 | 50 | 99 | 1 |
| ES 26 | 8870 | 88,7 | 680 | 95,5 | 100 | 96,5 | 50 | 97 | 3 |
| E 7 P | 6700 | 67 | 710 | 74,1 | 330 | 77,4 | 120 | 78,6 | 21 |
| Lewatite | | | | | | | | | |
| MN | 6870 | 68,7 | 1030 | 79 | 270 | 81,7 | 100 | 82,7 | 17 |
| MIH | 7300 | 73 | 520 | 78,2 | 300 | 81,2 | 140 | 82,6 | 17 |
| MI | 5940 | 59,4 | 670 | 66,1 | 430 | 70,4 | 190 | 72,3 | 28 |
| MII | 4470 | 44,7 | 910 | 53,8 | 660 | 60,4 | 320 | 63,6 | 36 |
| Wofatite | | | | | | | | | |
| L 150 | 6800 | 68 | 1800 | 86 | 270 | 88,7 | 110 | 89,8 | 10 |
| L 160 | 4820 | 48,2 | 1680 | 65 | 700 | 72 | 320 | 75,2 | 25 |

Tabelle 34: Absorption des nach einem modifizierten Verfahren hergestellten $UX_1$ aus 0,1n HCl. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Elution mit 0,5n HCl.

Die mit Austauscher gefüllten Säulen wurden mit 1 ml 0,5n salzsaurer $UX_1$-Lösung beladen und in vier Fraktionen mit 18 ml 0,5n HCl eluiert.

| Austauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X2 | 9270 | 92,7 | 580 | 98,5 | 100 | 99,5 | 50 | 100 | 0 |
| Dowex 1X10 | 9400 | 94 | 500 | 99 | 50 | 99,5 | 30 | 99,8 | 0 |
| Dowex 2X4 | 9600 | 96 | 250 | 98,5 | 50 | 99 | 50 | 99,5 | 0 |
| Dowex 2X10 | 9000 | 90 | 300 | 93 | 80 | 93,8 | 20 | 94 | 6 |
| Dowex 3 | 9280 | 92,8 | 580 | 98,6 | 90 | 99,5 | 50 | 100 | 0 |
| Dowex 4 | 9230 | 92,3 | 590 | 98,2 | 140 | 99,6 | 20 | 99,8 | 0 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 400 | 8900 | 89 | 1000 | 99 | 80 | 99,8 | 20 | 100 | 0 |
| IRA 401 | 9200 | 92 | 700 | 99 | 100 | 100 | – | 100 | 0 |
| IRA 410 | 9550 | 95,5 | 310 | 98,6 | 80 | 99,4 | 20 | 99,6 | 0 |
| IR 4 B | 7950 | 79,5 | 1180 | 91,3 | 220 | 93,5 | 110 | 94,6 | 5 |
| IR 45 | 8450 | 84,5 | 1180 | 96,3 | 210 | 98,4 | 70 | 99,1 | 1 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-4 | 6600 | 66 | 2260 | 88,6 | 880 | 97,4 | 160 | 99 | 1 |
| A-7 | 4900 | 49 | 1740 | 66,4 | 780 | 74,2 | 580 | 80 | 20 |
| A-30 | 7200 | 72 | 1500 | 87 | 350 | 90,5 | 150 | 92 | 8 |
| A-42 | 8900 | 89 | 800 | 97 | 100 | 98 | 50 | 98,5 | 1 |
| A-102 D | 9160 | 91,6 | 420 | 95,8 | 120 | 97 | 50 | 97,5 | 2 |
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SAR | 8960 | 89,6 | 890 | 98,5 | 150 | 100 | – | 100 | 0 |
| SBR | 8900 | 89 | 900 | 98 | 140 | 99,4 | 40 | 99,8 | 0 |
| WBR | 9370 | 93,7 | 460 | 98,3 | 70 | 99 | 10 | 99,1 | 1 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 9450 | 94,5 | 400 | 98,5 | 150 | 100 | – | 100 | 0 |
| ES 26 | 9500 | 95 | 320 | 98,2 | 110 | 99,3 | 50 | 99,8 | 0 |
| E 7 P | 7500 | 75 | 1270 | 87,7 | 390 | 91,6 | 140 | 93 | 7 |
| Lewatite | | | | | | | | | |
| MN | 8500 | 85 | 900 | 94 | 160 | 95,6 | 70 | 96,3 | 4 |
| MIH | 8160 | 81,6 | 1040 | 92 | 250 | 94,5 | 100 | 95,5 | 4 |
| MI | 7700 | 77 | 720 | 84,2 | 180 | 86 | 100 | 87 | 13 |
| MII | 4000 | 40 | 1600 | 56 | 1140 | 67,4 | 500 | 72,4 | 28 |
| Wofatite | | | | | | | | | |
| L 150 | 9470 | 94,7 | 380 | 98,5 | 30 | 98,8 | 20 | 99 | 1 |
| L 160 | 9180 | 91,8 | 350 | 95,3 | 90 | 96,2 | 60 | 96,8 | 3 |

Tabelle 35: Absorption des nach einem modifizierten Verfahren hergestellten $UX_1$-Präparates in 0,5n HCl. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

## 5.4 Rückgewinnung von UX nach diesem Verfahren

UX-Rückstände wurden nach einem modifizierten Verfahren aufgearbeitet und ergaben ein UX-Präparat, das mit einem frischen, aus Uranylsalzen hergestellten vergleichbar war.

Die gesammelten salzsauren Rückstände wurden bis auf 100 ml eingedampft, mit Uranylsalz-Lösung als Trägerzusatz versetzt und in der Hitze mit Urotropin hydrolysiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Trennung U/Th wurde anschließend an einem Anionenaustauscher vorgenommen und das Eluat eingedampft. Der radioaktive Rückstand wurde mit 10 ml 0,5 n HCl aufgenommen, mit Wasser auf 100 ml Volumen verdünnt und das UX mit TTA extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bereits beschrieben. Das so präparierte, zurückgewonnene UX wurde in 0,5 n HCl gelöst und damit Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 36.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 4 | 7400 | 74 | 2170 | 95,7 | 330 | 99 | 100 | 100 | 0 |
| Amberl. IR 45 | 8150 | 81,5 | 1010 | 91,6 | 160 | 93,2 | 80 | 94 | 6 |
| Perm. ESB 26 | 8660 | 86,6 | 970 | 96,3 | 220 | 98,5 | 100 | 99,5 | 0 |

Tabelle 36: Absorption von UX in 0,5 n HCl, dargestellt aus UX-Rückständen nach einem kombinierten Verfahren. Ausgangsaktivität: 1 ml = 10000 cpm in 15 ml Meßvolumen.

Die Ergebnisse sind mit denen in Tabelle 35 vergleichbar. Dieser Versuch zeigt, daß mit Hilfe einer kombinierten Methode zur Darstellung des UX vergleichbare Präparate erhalten werden können.

## 5.5 Anmerkungen zu den Arbeitsmethoden

Abschließend soll an dieser Stelle noch auf einige Punkte hingewiesen werden, die bei der Präparation des UX beachtet werden müssen und die sich zusätzlich als gute Hilfen bei diesen Arbeiten erwiesen haben.

Bei der Extraktion der ziemlich konzentrierten natriumacetathaltigen Lösung mit 0,2 molarer TTA/Xylol-Lösung ist zu beachten, daß das $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ auch vollständig ausgefallen ist (vgl. Exp. Teil, S. 63 u. 64). Beim Abkühlen bildet sich leicht eine Übersättigung, die zwar beim Abfiltrieren nicht unbedingt ein Nachfällen des Salzes zur Folge hat, aber dann spontan beim Durchschütteln mit der TTA-Lösung einen gelben kristallinen "Schaum" entstehen läßt. Dadurch ist eine vollständige Trennung der beiden Phasen unmöglich. Man kann sich in diesem Falle durch Abfiltrieren beider Phasen gemeinsam durch ein Papierfilter helfen. Außerdem bildet sich dann aus dem gelben $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ ein rotes Komplexsalz des Urans mit TTA, das sich teilweise in Xylol löst und nur durch Schütteln mit Salzsäure höherer Konzentration ($\geqslant 9$ n) zerstört, bzw. in die wässrige Phase zurück überführt werden kann. (Erst beim Schütteln mit 9 n HCl verschwindet die rote Farbe der TTA-Xylol-Lösung und wird wieder hell).

Diese wenig elegante Mehrarbeit läßt sich vermeiden (bzw. tritt nicht ein), wenn das $NaUO_2(CH_3CO_2)_3$ vollständig ausgefallen ist. Man erreicht dieses durch gutes Kühlen und Umrühren während des Abkühlens.

Da die Einstellung des Gleichgewichts bei der Extraktion mit TTA zeitabhängig ist, muß man beide Phasen lange genug durchmischen. Die Zeit von etwa fünf Minuten für jede Extraktion hat sich als günstig erwiesen.

Weiter soll hier noch auf einen Punkt hingewiesen werden, der das Arbeitsgerät betrifft. Durch die Hähne und Stopfen der Schütteltrichter wird u.U. Fett in die organische Phase eingeschleppt. Vor dem Benutzen dieser Trichter muß der Hahn zunächst gründlich mit Trichloräthylen entfettet werden und dann so knapp als möglich mit Hahnfett (k e i n e Silikonfette!) versehen werden. Nach dem Einfetten überprüfe man, daß sich in den

Bohrungen des Hahnes und Kückens kein Fett abgesetzt hat. Nötigenfalls wird dieses dann mit Filtrierpapier oder ähnlichem entfernt. Der Schliffstopfen des Schütteltrichters wird n i c h t gefettet, sondern nur mit Wasser angefeuchtet. Nach dem Durchmischen der beiden Phasen müssen diese einige Zeit stehen, um auch allerfeinsten Tröpfchen Zeit zu lassen nach der zugehörigen Phase hin abzuwandern. Die Trennung geschieht jedoch nie quantitativ, läßt sich aber dennoch mit einem Trick vollständig erreichen: Jede Phase läßt sich von allerfeinsten Tröpfchen der Gegenphase, die in ihr "schweben" trennen, in dem diese durch ein trockenes Filtrierpapier gegeben wird. Dabei bleiben die Reste der Gegenphase vollständig zurück.

Die gebrauchte TTA/Xylol-Lösung wird in einem besonderen Behälter aufgehoben und nach folgender Weise aufgearbeitet: Man schüttelt zunächst die gesamte Menge der Lösung einmal mit konzentrierter Salzsäure durch, anschließend mehrmals mit 6 n HCl und dann solange mit destilliertem Wasser, bis das abfließende Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Dabei werden alle anorganischen Verunreinigungen aus der TTA/Xylol-Lösung entfernt. Man filtriert über ein Papierfilter, gibt etwas Chlorcalcium hinzu und läßt eine angemessene Zeit über dem Trockenmittel stehen. Danach filtriert man die jetzt gebrauchsfertige Lösung in die Vorratsflasche zurück.

Eine weitere wichtige Einzelheit betrifft das Eindampfen der Lösungen, dem große Beachtung gezollt werden muß, da durch unsachgemäßes Eindampfen das,was man durch chemische Operationen gewonnen hat, wieder verloren gehen kann. Größere Volumina stark saurer UX-Lösungen werden grundsätzlich zuerst auf ein kleines Volumen reduziert. Anschließend überführt man diese Lösung schrittweise in eine kleine Eindampfschale. Zu diesem Zweck pipettiert man immer nur 2 ml der radioaktiven Lösung in die Vorlage. Das Eindampfen selbst muß nun genau kontrolliert werden, damit der Inhalt nicht "trockenbrennt". Man vermeidet hierdurch, daß die gesamte Aktivität über eine große Fläche "verschmiert" wird und an den bereits eingedampften Flächen überhitzt wird, was zu einer Zersetzung des Thoriumsalzes (vgl. Allgem. Teil, S. 36) führen kann. Es ist daher für jede Versuchsbedingung die IR-Lampe in eine optimale Höhe einzuregulieren. Nach dem Eindampfen des gesamten Volumens spült

man mehrmals die große Vorlage mit konzentrierter Salzsäure aus und überführt diese noch zum Eindampfen in die kleine Platinschale. Zum Schluß ist darauf zu achten, daß beim endgültigen Eindampfen die Flächen stets feucht bleiben. Durch diese Arbeitsweise ist die radioaktive Substanz nur auf einer kleinen Fläche verteilt.

Das sicherste Eindampfen kleiner Volumina kann aber auf einer Taumelscheibe (124) durchgeführt werden, da durch die ständige Bewegung der Vorlage die Wandung gleichmäßig benetzt wird. Hierzu wird aber immer nur etwa 1 ml Lösung in eine kleine Vorlage einpipettiert.

Nach dem Eindampfen verbleibt meist ein bräunlicher Rückstand aus organischem Material, der durch Oxydation zerstört werden muß. Nach dem Entfernen des Oxydationsmittels wird zum Schluß das Eindampfen in einer kleinen Platinschale vorgenommen, die eine gleichmäßige Wärmeverteilung gewährleistet. Alle Präparate zur Bestimmung der Absorption an Anionenaustauschern (vgl. hierzu Tabelle 34 und 35) wurden so hergestellt.

Bei den ersten Oxydationsversuchen zeigte sich folgender Sachverhalt: Wurde der organische Rest durch Lösen in 1 ml konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von drei Tropfen konzentrierter Salpetersäure und einem Tropfen Perchlorsäure zerstört, eingedampft und danach dreimal hintereinander mit konzentrierter Salzsäure wieder aufgenommen und hinterher wieder eingedampft, so zeigten daraus hergestellte UX-Präparate in 0,1 n HCl hohe Absorptionswerte am Testanionenaustauscher Amberlite IRA 410. In der Tabelle 37 sind die Ergebnisse an zwei Beispielen von UX-Präparaten, die nach dieser Methode gewonnen wurden, wiedergegeben.

| | Absorption vor | nach der Oxydation des org. Restes |
|---|---|---|
| Amberlite IRA 410 | 27 % | 57 % |
| | 16 % | 61 % |

Tabelle 37: Absorption von UX-Lösung in 0,1 n HCl vor und nach der Oxydation des organischen Restes durch ein Gemisch aus Salpetersäure mit Perchlorsäure.

Auf Grund dieser Versuche wurde nun die Oxydation mit 30 %igem Wasserstoffperoxyd untersucht. Nach dem Eindampfen löst man den radioaktiven Rückstand in 2 ml konzentrierter Salzsäure auf und setzt 0,5 ml Perhydrol tropfenweise zu. Beim nachfolgenden Eindampfen muß vorsichtig gearbeitet werden, damit die Chlorentwicklung nicht zu heftig wird und zu viel von der Lösung verspritzt. Man deckt gleich nach der Zugabe des Perhydrols die Vorlage mit einem Uhrglas ab und schaltet die IR-Lampe von Zeit zu Zeit immer nur kurz an, um die Reaktion gerade in Gang zu halten. Dies ist der schwierigste Punkt bei diesem Arbeitsvorgang, der am meisten Sorgfalt und Geduld erfordert. Ist die Reaktion (Ende der Gasentwicklung) beendet, dampft man vorsichtig ein und gibt kurz vor Schluß dieses Vorgangs nochmals 2 ml konzentrierte Salzsäure zu. Jetzt wird in der beschriebenen Weise (s.o.) ganz eingedampft, der radioaktive Rückstand wieder in 2 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, sorgfältig in die Platinschale überführt und nochmals dieser Vorgang mit 2 ml konzentrierter Salzsäure wiederholt. Diese Arbeitsweise nimmt relativ viel Zeit in Anspruch. Ausserdem muß vor dem Überführen in die Platinschale die Lösung unbedingt chlorfrei sein. Man nimmt aber bei dieser Methode alle Nachteile (z.B. die kräftige Gasentwicklung und den Zeitaufwand) gerne in Kauf, wenn nur auf diesem Wege einwandfreie Präparate zu erhalten sind. In der Tabelle 38 sind Beispiele mit Präparaten von UX in 0,1 n HCl wiedergegeben, die mit $H_2O_2$ oxydiert wurden.

| | Absorption vor | nach der Oxydation des org. Restes |
|---|---|---|
| Amberlite IRA 410 | 4,4 % | 3; 3,9 % |
| | 6 % | 4,8 % |
| | 4 % | 4; 3,7 % |
| | 0,5 % | 0,5 % |
| | 2 % | 0,3 % |

Tabelle 38: Absorption von UX-Lösung in 0,1 n HCl an Amberlite IRA 410 vor und nach der Oxydation mit $H_2O_2$

Die Ergebnisse in Tabelle 38 zeigen, daß durch die Oxydation mit Perhydrol die Absorption an Amberlite IRA 410 nicht erhöht wird.

Abschließend noch einige Vorschläge zum Aufnehmen und Herstellen des gebrauchsfertigen UX-Präparates:

Ein Ansatz von 0,1 Mol Uranylsalz liefert etwa 20 ml eines UX-Präparates in verdünnter Salzsäure. 1 ml davon auf 15 ml Meßvolumen verdünnt ergibt im Durchschnitt ca. 10000 cpm.

Zur Herstellung des jeweiligen salzsauren UX-Präparates geht man folgendermaßen vor: Man nimmt den radioaktiven Rückstand immer in einer konzentrierteren Säure, z.B. 2 normal, auf und verdünnt hinterher auf 0,1 n oder 0,5 n. Sollten die Präparate nicht sofort zu den Versuchen verwendet werden, so ist es sinnvoll, eine konzentriertere, 2 n salzsaure Lösung davon aufzuheben und erst vor den Versuchen zu verdünnen.
Zur Herstellung von 20 ml einer 0,1 n salzsauren UX-Lösung nimmt man den radioaktiven Rückstand in 1 ml 2 n HCl, einer 0,5 n salzsauren Lösung in 5 ml 2 n HCl auf und verdünnt mit Wasser auf 20 ml. UX-Lösungen in 2 n oder 6 n HCl werden direkt durch Aufnehmen des radioaktiven Rückstandes mit diesen Säuren hergestellt. Die so erhaltenen Lösungen werden über ein Membranfilter in einen Polyäthylenvorratsbehälter filtriert und sind dann zu den Absorptionsversuchen gebrauchsfertig.

## 6. Radiothoriumlösungen für Analogieversuche

Zur Untersuchung der Absorption und des chemischen Verhaltens von Thoriumisotopen wurde als zweites Thoriumisotop das 1,9 a $^{228}Th$ (RdTh) (vgl. Allgem. Teil) benutzt. In diesen Versuchsreihen mit RdTh (sie wurden alle in 0,5 n HCl ausgeführt) mußte die Durchführung der Versuche etwas anders erfolgen. Das RdTh selbst, ein $\alpha$-Strahler, war mit der zur Verfügung stehenden Meßanordnung, einem ß-Zählrohr, direkt nicht zu messen. Nach den Absorptionsversuchen mußte erst die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts dieses Isotops mit seinen Folgeprodukten abgewartet werden. Andererseits verlangt der Umgang mit diesen Präparaten besonders sauberes Arbeiten (die Kontaminationsgefahr ist hier größer). Daher wurden einige Änderungen gegenüber der Arbeitstechnik beim UX durchgeführt.

Die einzelnen Fraktionen wurden hier auf 20 ml aufgefüllt und davon zur Messung jeweils 15 ml Lösung abpipettiert. Nach der Messung wurden die Lösung in ihre Vorlagen wieder zurückpipettiert. Die einzelnen Fraktionen wurden bei diesen Versuchen gleich in verschließbaren Polyäthylenflaschen aufgefangen und bis zur Messung nach Einstellung des Gleichgewichts ( 24 Tage = 6,6$\tau$ des 3,64 d ThX ($^{224}Ra$), das entspricht 99 % Nachbildung) aufbewahrt.

### 6.1 Unvorbehandelte RdTh-Lösung

Aus einer 0,5 n salzsauren RdTh-Vorratslösung hoher Aktivität wurde zunächst durch Verdünnen eine Stammlösung hergestellt. Von dieser Lösung wurde 1 ml abpipettiert und auf 20 ml verdünnt und davon 15 ml zur Messung gebracht. Die Stammlösung war so eingestellt worden, daß bei einer Verdünnung von 1 ml auf 20 ml 15 ml bei der Messung gerade 10000 cpm ergaben. Nach dieser Einstellung wurden die gefüllten Austauschersäulen mit 1 ml der Stammlösung beladen und nach fünf Minuten in vier Fraktionen (3, 3, 6 und 6 ml) mit insgesamt 18 ml 0,5 n HCl eluiert. Die Eluate wurden in verschließbaren Vorlagen aufgefangen und auf 20 ml aufgefüllt. Nach 24 Tagen wurden die Eluate gemessen und mit den Vergleichslösungen (Ausgangsaktivität) verglichen. Zum Aktivitätsvergleich wurden in drei Behältern je 1 ml RdTh-Stammlösung einpipettiert und auf 20 ml

mit 0,5 n HCl verdünnt. Davon waren für die Messungen 15 ml abpipettiert worden und unter dem Endfensterzählrohr gemessen worden. Die Ergebnisse mit dieser unvorbehandelten RdTh-Lösung in 0,5 n HCl zeigt Tabelle 39.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X10 | 3300 | 33 | 350 | 36,5 | 330 | 39,8 | 220 | 42 | 58 |
| Dowex 3 | 5100 | 51 | 350 | 54,5 | 210 | 56,6 | 140 | 58 | 42 |
| Dowex 4 | 640 | 6,4 | 410 | 10,5 | 360 | 14,1 | 210 | 16,2 | 84 |
| Amberlite | | | | | | | | | |
| IRA 410 | 7110 | 71,1 | 840 | 79,5 | 320 | 82,7 | 30 | 83 | 17 |
| IR 45 | 410 | 4,1 | 330 | 7,4 | 370 | 11,1 | 210 | 13,2 | 87 |
| Duolite | | | | | | | | | |
| A-7 | 2030 | 20,3 | 1030 | 30,6 | 870 | 39,3 | 500 | 44,3 | 56 |
| A-42 | 3440 | 34,4 | 680 | 41,2 | 640 | 47,6 | 320 | 50,8 | 49 |
| Nalcite | | | | | | | | | |
| SBR | 5520 | 55,2 | 1020 | 65,4 | 600 | 71,4 | 360 | 75 | 25 |
| WBR | 8150 | 81,5 | 810 | 89,6 | 190 | 91,5 | 50 | 92 | 8 |
| Permutite | | | | | | | | | |
| ESB 26 | 7600 | 76 | 980 | 85,8 | 420 | 90 | 200 | 92 | 8 |
| E 7 P | 5470 | 54,7 | 960 | 64,3 | 520 | 69,5 | 370 | 73,2 | 27 |
| Lewatit MII | 1390 | 13,9 | 1080 | 24,7 | 1090 | 35,6 | 670 | 42,3 | 58 |

Tabelle 39: Absorption des RdTh aus 0,5 n HCl an Anionenaustauschern. Unvorbehandelte RdTh-Lösung. Ausgangsaktivität: 1 ml auf 20 ml verdünnt, davon 15 ml gemessen ergibt 10000 cpm.

## 6.2 RdTh-Lösung durch Reinigung mit TTA

Da die RdTh-Vorratslösung geringe Spuren von Eisen enthielt, wurde ein Teil davon einer Reinigung unterworfen. Zunächst wurde die Lösung eingedampft und in 10 ml 6 n HCl wieder aufgenommen. Diese 10 ml 6 n salzsaure RdTh-Lösung verblieb eine halbe Stunde lang auf einer Austauschersäule mit Nalcite SAR. Danach wurde das Thorium mit etwa 80 ml 6 n HCl eluiert. Dabei bleibt das gesamte Eisen auf dem Austauscher absorbiert zurück, während das Thorium eluiert wird. Das Eluat wurde vorsichtig eingedampft, anschließend der radioaktive Rückstand in 2,5 ml 2 n HCl aufgelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese etwa 0,05 n salzsaure RdTh-Lösung wurde dreimal mit je 20 ml 0,2 molarer TTA/Xylol-Lösung extrahiert. Zur Rückgewinnung des RdTh wurde die organische Phase

dreimal hintereinander mit je 20 ml 6 n HCl durchgeschüttelt. Die gesammelten salzsauren Auszüge wurden wie üblich filtriert und eingedampft. Der radioaktive Rückstand wurde hinterher wieder in 2 n HCl aufgenommen und mit Wasser auf 0,5 n HCl verdünnt. Diese gereinigte Vorratslösung mußte jetzt bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts einen Monat lang stehen. Nach dieser Zeitspanne wurde aus dieser Vorratslösung (vgl. Abschnitt 6.1) für die Versuche durch Verdünnen eine RdTh-Stammlösung hergestellt.

Auch bei dieser Versuchserie wurden wieder drei Vergleichslösungen (1 ml Stammlösung auf 20 ml verdünnt) zur Bestimmung der Ausgangsaktivität dargestellt. Die Säulen wurden mit 1 ml RdTh-Stammlösung beladen und nach fünf Minuten Standzeit mit 18 ml 0,5 n HCl in vier Fraktionen (vgl. Abschnitt 6.1) eluiert. Die einzelnen Fraktionen wurden auch hier wieder direkt in den Polyäthylenbehältern aufgefangen und bis zur Einstellung des Gleichgewichts verschlossen aufbewahrt.

Zu den Messungen wurden 15 ml der Lösungen jeweils in die Meßschalen abpipettiert und unter dem Endfensterzählrohr gemessen. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 40 wiedergegeben.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 1X10 | 8680 | 86,8 | 490 | 91,7 | 130 | 93 | 100 | 94 | 6 |
| Dowex 3 | 6480 | 64,8 | 630 | 71,1 | 210 | 73,2 | 130 | 74,5 | 25 |
| Dowex 4 | 3330 | 33,3 | 1370 | 47,1 | 500 | 52,1 | 240 | 54,5 | 46 |
| Amberl.IRA 410 | 7520 | 75,2 | 680 | 81 | 200 | 83 | 100 | 84 | 16 |
| Amberl.IR 45 | 3180 | 31,8 | 900 | 40,8 | 450 | 45,3 | 230 | 47,6 | 52 |
| Duolite A-7 | 3540 | 35,4 | 1390 | 49,3 | 830 | 57,6 | 390 | 61,5 | 38 |
| Duolite A-42 | 6440 | 64,4 | 830 | 72,7 | 270 | 75,4 | 130 | 76,7 | 23 |
| Nalcite SBR | 7150 | 71,5 | 630 | 77,8 | 650 | 84,3 | 130 | 85,6 | 14 |
| Nalcite WBR | 7480 | 74,8 | 1200 | 86,8 | 210 | 88,9 | 80 | 89,7 | 10 |
| Perm.ESB 26 | 7950 | 79,5 | 1150 | 91 | 390 | 94,9 | 140 | 96,3 | 4 |
| Perm.E 7 P | 5830 | 58,3 | 1090 | 69,2 | 450 | 73,7 | 170 | 75,4 | 25 |
| Lewatit MII | 3850 | 38,5 | 1190 | 50,4 | 840 | 58,8 | 450 | 63,3 | 37 |

Tabelle 40: Absorption des RdTh in 0,5 n HCl an Anionenaustauschern nach einer Reinigung mit TTA. Ausgangsaktivität: 1 ml auf 20 ml verdünnt, davon 15 ml gemessen ergibt 10000 cpm .

### 6.3 Schnelle Abtrennung des RdTh von seinen Folgeprodukten durch Extraktion mit TTA

Die Abtrennung des RdTh mit TTA zur Darstellung eines folgeproduktfreien Präparates war für die weitere Untersuchung der Absorption eines Gemisches von Thoriumisotopen an Anionenaustauschern notwendig. Dabei war weniger auf die Ausbeute an RdTh aus einer Stammlösung Wert zu legen als auf die Schnelligkeit.

Liegt das RdTh folgeproduktfrei in Lösung vor, so ist mit dem ß-Zählrohr in dem $\alpha$-Strahler RdTh keine Aktivität nachzuweisen. Ist die Trennung von den Folgeprodukten nicht vollständig, so muß die ß-Aktivität größer Null sein. Bei der Extraktion bleibt das erste Folgeprodukt, das 3,64 d $^{224}Ra$ (ThX) quantitativ in der wässrigen Phase zurück, außerdem weitgehend die weiteren Tochternuklide, das 10,6 h $^{212}Pb$ (ThB) und das 60,5 m $^{212}Bi$ (ThC). Der $\alpha$-Strahler ThX, von dessen Nachbildung die Bildung der weiteren für das ß-Zählrohr meßbaren Strahler dieser Reihe abhängt, wird im sauren Gebiet von TTA überhaupt nicht extrahiert (Ra wird erst im alkalischen Bereich von TTA extrahiert). ThB und ThC werden durch TTA bei einem pH > 4 quantitativ extrahiert. Da die Extraktion des $^{228}Th$ bei einem pH von 1,5 durchgeführt wird, werden genau wie im Falle des Urans Spuren der beiden Tochternuklide mitextrahiert und in der Messung festgestellt bzw. mitgezählt. Diese Aktivität fällt im Laufe weniger Stunden auf ein Minimum ab (vgl. Abbildung 10). Danach steigt die ß-Aktivität in der RdTh-Lösung langsam wieder an.

(a) 1 ml 0,5 n salzsaure RdTh-Lösung (vgl. Abschnitt 6.2) wurde in einen Schütteltrichter pipettiert und auf 10 ml mit Wasser verdünnt. Diese jetzt 0,05 n salzsaure RdTh-Lösung wurde dreimal hintereinander mit je 3 ml einer 0,2 molaren TTA/Xylol-Lösung extrahiert und die Extrakte gesammelt.(Zeitaufwand für die Extraktion insgesamt 15 Minuten). Die organische Phase wurde danach sofort in einen zweiten Trichter filtriert (Zeitaufwand für diesen Arbeitsvorgang: 5 Minuten). Die Rückextraktion erfolgte jetzt hintereinander mit dreimal je 5 ml 6 n HCl (Zeitaufwand für Rückextraktion: 10 Minuten). In einen bereitstehenden 20 ml-Meßkolben wurde nunmehr die salzsaure RdTh-Lösung filtriert und mit Wasser auf die 20 ml-Marke aufgefüllt, gut durchmischt, davon 1 ml auf 20 ml verdünnt und 15 ml in eine Meßschale ein-

pipettiert (Zeitaufwand: 5 Minuten). Der Zeitaufwand für den gesamten chemisch-arbeitstechnischen Ablauf bis zur Messung betrug ca. 35 Minuten.

Die erste Messung erfolgte etwa 20 Minuten nach der TTA-Extraktion des Thoriums. Für die folgenden Messungen wurden je 5 Meßwerte von einer Minute Meßdauer registriert und gemittelt (vgl. Tabelle 41).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Meßserie | 20-25 Minuten | nach der Abtrennung | $\overline{n}$ = 470 cpm |
| 2. | " | 3o-35 m " | des Th mit TTA | 440 cpm |
| 3. | " | 50-55 m | " | 370 cpm |
| 4. | " | 2 h | " | 250 cpm |
| 5. | " | 3 h 20 m | " | 190 cpm |
| 6. | " | 5 h 20 m | " | 170 cpm |
| 7. | " | 7 h 20 m | " | 210 cpm |
| 8. | " | 10 h | " | 340 cpm |
| 9. | " | 12 h | " | 420 cpm |
| 10. | " | 20 h | " | 820 cpm |
| 11. | " | 22 h 05 m | " | 950 cpm |
| 12. | " | 1 d 1 h 20 m | " | 1100 cpm |
| 13. | " | 1 d 5 h 40 m | " | 1450 cpm |
| 14. | " | 2 d 1 h 20 m | " | 2630 cpm |
| 15. | " | 3 d 25 m | " | 4000 cpm |
| 16. | " | 7 d | " | 7730 cpm |
| 17. | " | 9 d | " | 8840 cpm |
| 18. | " | 23 d | " | 10250 cpm |

Tabelle 41: Aktivitätsanstieg einer RdTh-Lösung

In der Abbildung 10 (S.98) wird der Anfangsabfall und Anstieg der ß-Aktivität der durch TTA-Extraktion dargestellten RdTh-Lösung im halblogarithmischen Maßstab dargestellt.

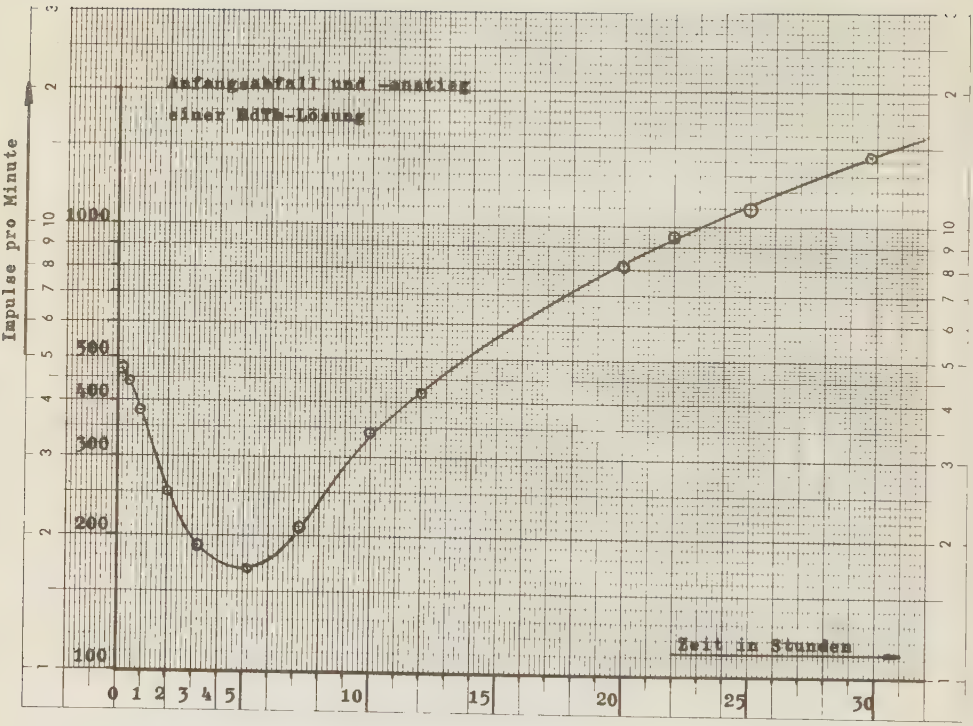



Abbildung 10: ß-Aktivitätsverlauf in einer durch TTA-Extraktion gereinigten RdTh-Lösung (vgl.hierzu Abschnitt 6.3,(a).)

(b) Für den Versuch mit einem Gemisch aus $^{228}Th$ (RdTh) und $^{234}Th$ (UX) (vgl. Abschnitt 7) wurde ein RdTh-Präparat benötigt, das zu Beginn des Versuches völlig frei von ß-Aktivität ist. Deshalb wurde folgender Versuch durchgeführt: 1 ml einer 0,5 n salzsauren RdTh-Vorratslösung arbeitet man wie unter Abschnitt 6.3, (a) beschrieben auf. Die organische Phase, in der sich das gesamte RdTh mit Spuren von ThB und ThC (bzw. ThC") befindet, wird jetzt dreimal mit je 3 ml 0,05 n Salzsaäure gewaschen. Danach wird das RdTh mit 6 n HCl aus der organischen Phase zurückextrahiert und wie beschrieben weiterverarbeitet.

1 ml einer so gereinigten RdTh-Lösung wurde wieder auf 20 ml verdünnt und davon 15 ml gemessem. Die ß-Aktivität einer derartigen Lösung war dann unter dem ß-Zählrohr praktisch gleich Null.
Nach ca. 4 Wochen steht das RdTh mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht. Der Aktivitätsanstieg einer solchen RdTh-Lösung wird in Tabelle 42 und Abbildung 11 wiedergegeben.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Meßserie | 30 Minuten | nach der Abtrennung des Th mit TTA | $\overline{n}$ = 0 cpm |
| 2. | " | 1 h | " | 15 cpm |
| 3. | " | 2 h | " | 25 cpm |
| 4. | " | 3 h | " | 40 cpm |
| 5. | " | 4 h | " | 60 cpm |
| 6. | " | 5 h | " | 80 cpm |
| 7. | " | 6 h | " | 110 cpm |
| 8. | " | 8 h | " | 200 cpm |
| 9. | " | 10 h | " | 300 cpm |
| 10. | " | 12 h | " | 400 cpm |
| 11. | " | 24 h | " | 1100 cpm |
| 12. | " | 2 d | " | 2600 cpm |
| 13. | " | 3 d | " | 4000 cpm |
| 14. | " | 4 d | " | 5200 cpm |
| 15. | " | 5 d | " | 6100 cpm |
| 16. | " | 6 d | " | 7000 cpm |
| 17. | " | 7 d | " | 7600 cpm |
| 18. | " | 8 d | " | 8500 cpm |
| 19. | " | 10 d | " | 9200 cpm |
| 20. | " | 15 d | " | 10100 cpm |
| 21. | " | 20 d | " | 10450 cpm |
| 22. | " | 24 d | " | 10600 cpm |

Tabelle 42: Aktivitätsanstieg einer RdTh-Lösung, dargestellt durch Extraktion mit TTA und Nachreinigung durch Waschen mit 0,05 n HCl zur Beseitigung der Reste von ThB, ThC, ThC".

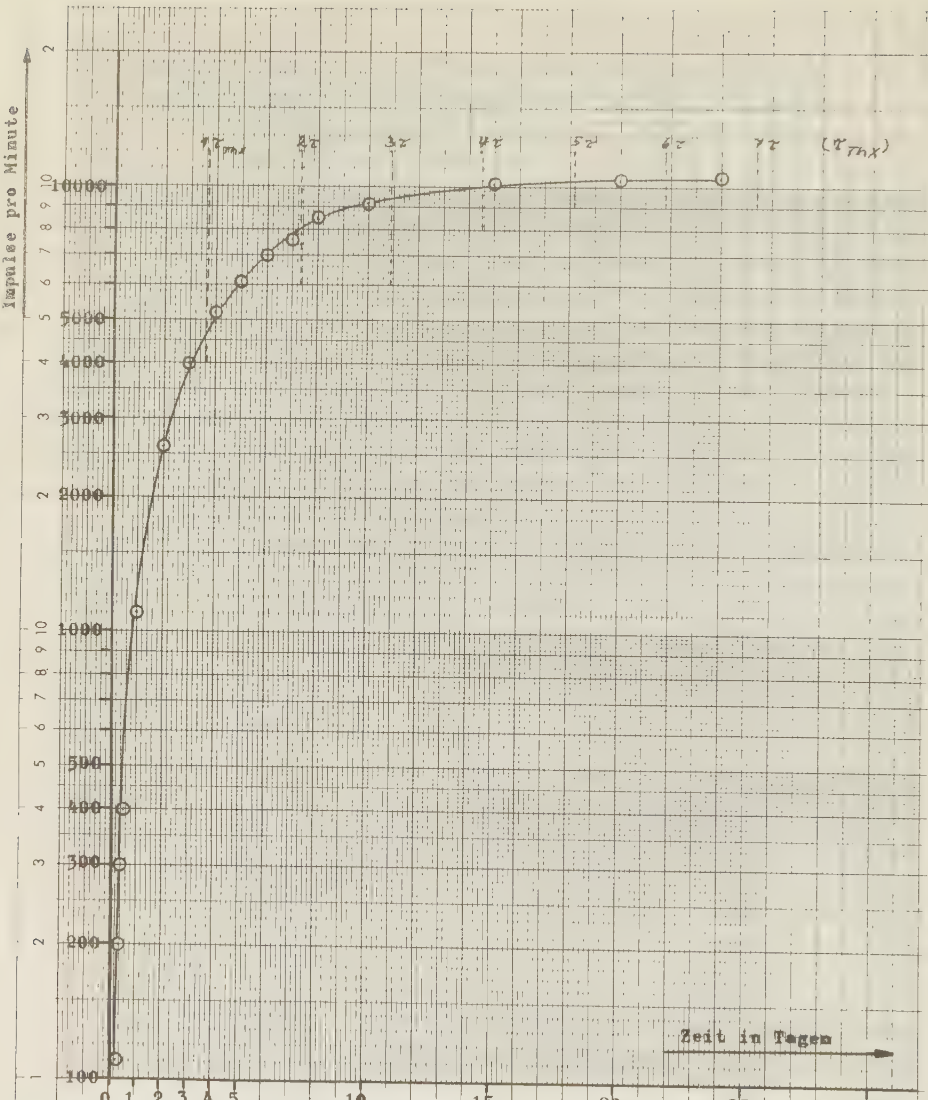



**Abbildung 11: Aktivitätsanstieg einer folgeproduktfreien RdTh-Lösung**

## 7. Mischung aus RdTh ($^{228}Th$) mit UX ($^{234}Th$)

Diese vorbereitenden Versuche waren die Grundlage für Untersuchungen über das Verhalten einer Mischung zweier Thoriumisotope an Anionenaustauschern. Mit der TTA-Methode war man nunmehr in der Lage, UX-Präparate darzustellen, die gegenüber den Anionenaustauschern nur noch geringe Absorption zeigten und RdTh-Lösungen, deren Anfangsaktivität (ß-Aktivität) praktisch gleich Null ist. Werden nun beide Nuklide miteinander vermischt, so ist danach nur die ß-Aktivität des UX vorhanden und meßbar. Wird diese Mischung über Anionenaustauscher gegeben, so erhält man unmittelbar nach der Elution den Wert für die Absorption des UX an den Anionenaustauschern.

Nach einer Halbwertszeit des UX (24 Tage) ist dieses auf die Hälfte zerfallen und das RdTh steht praktisch vollständig mit seinen Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht. Aus den Messungen nach 24 Tagen läßt sich dann auch der Anteil der Absorption an RdTh berechnen, wenn man die Werte mit denen der Ausgangslösung (Kontrollösung) des Gemisches vergleicht, die n i c h t über den Austauscher gegeben wurde.

Im einzelnen wurde das Experiment folgendermaßen durchgeführt:

(1) Eine 0,5 n salzsaure UX-Lösung wurde wie unter Abschnitt 5.2 und 5.3 beschrieben nach einem modifizierten Verfahren hergestellt. Die Lösung wurde aliquotiert: Ein Teil wurde für eine Kontrolllösung benutzt, ein Teil für einen Säulenversuch und ein Teil für die Versuche mit einer Mischlösung.
0,5 ml UX-Lösung wurden auf 20 ml verdünnt und davon 15 ml unter dem Endfensterzählrohr gemessen. Die Aktivität dieser Lösung (Kontrollösung) betrug 10700 cpm. Nach 24 Tagen betrug die Zählrate 5350 cpm.
Je 0,5 ml UX-Lösung wurden in einem Säulenversuch über Dowex 4 und Amberlite IR 45 gegeben und mit 18 ml 0,5 n HCl eluiert (Tabelle 43).

| Eluiert wurden 0,5 ml UX-Lösung mit: | Austauscher: | |
|---|---|---|
| | Dowex 4 | Amberlite IR 45 |
| 1) 3 ml 0,5 n HCl in 17 ml 0,5 n HCl | 7490 cpm 70 % | 8940 cpm 83,6 % |
| 2) 3 ml 0,5 n HCl in 17 ml 0,5 n HCl | 2290 cpm 91,5 | 1320 cpm 95,8 % |
| 3) 6 ml 0,5 n HCl in 14 ml 0,5 n HCl | 380 cpm 95 % | 170 cpm 97,5 % |
| 4) 6 ml 0,5 n HCl in 14 ml 0,5 n HCl | 210 cpm 97 % | 100 cpm 98,5 % |
| Eluiert wurden insgesamt: | 10370 cpm 97 % | 10530 cpm 98,5 % |
| Absorption an den Austauschern: | 3 % | 1,5 % |

Tabelle 43: Absorption des UX in 0,5 n HCl an den Austauschern Dowex 4 und Amberlite IR 45. Ausgangsaktivität: 0,5 ml auf 20 ml verdünnt, davon 15 ml gemessen ergaben 10700 cpm

Die Lösungen wurden aufbewahrt und nach 24 Tagen zur Kontrolle nochmals gemessen.

| Anionenaustauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | |
| Dowex 4 | 3960 | 74 | 990 | 92,5 | 180 | 96 | 90 | 97,5 | 2,5 |
| Amberl. IR 45 | 4140 | 41,4 | 660 | 89,7 | 280 | 95 | 150 | 97,8 | 2,2 |

Tabelle 44: Kontrollversuch. Messung der Fraktionen nach 24 Tagen. (vgl. hierzu Tabelle 43). Ausgangsaktivität der Kontrollösung nach 24 Tagen: 5350 cpm in 15 ml Meßvolumen.

(2) Eine RdTh-Lösung in 0,5 n HCl wurde nach dem in Abschnitt 6.3 beschriebenen Verfahren hergestellt. Diese Lösung wurde aliquotiert. Ein Teil der Lösung wurde für eine Kontrollösung benutzt, ein Teil für einen Säulenversuch und ein Teil für die Versuche mit einer Mischlösung.
0,5 ml dieser RdTh-Lösung wurden auf 20 ml verdünnt, davon 15 ml unter dem Endfensterzählrohr gemessen. Wie erwartet war die ß-Aktivität der Kontrollösung gleich Null. Die Lösung war also radiochemisch rein (folgeproduktfrei). Nach 24 Tagen ( = 6,6$\tau$ für ThX = 99 % nachgebildet) betrug die Zählrate 8860 cpm .
Je 0,5 ml dieser RdTh-Lösung wurden in einem Säulenversuch über Dowex 4 und Amberlite IR 45 gegeben, mit 18 ml 0,5 n HCl

eluiert und nach 24 Tagen gemessen (Tabelle 45).

| Eluiert wurden 0,5 ml RdTh-Lösung mit: | Austauscher: | |
|---|---|---|
| | Dowex 4 | Amberlite IR 45 |
| 1) 3 ml 0,5 n HCl in 17 ml 0,5 n HCl | 2200 cpm 24,8 % | 2700 cpm 30,5 % |
| 2) 3 ml 0,5 n HCl in 17 ml 0,5 n HCl | 1000 cpm 36 % | 1560 cpm 48,1 % |
| 3) 6 ml 0,5 n HCl in 14 ml 0,5 n HCl | 590 cpm 42,7 % | 850 cpm 57,6 % |
| 4) 6 ml 0,5 n HCl in 14 ml 0,5 n HCl | 260 cpm 45,7 % | 320 cpm 61,3 % |
| Eluiert wurden insgesamt: | 4050 cpm 45,7 % | 5430 cpm 61,3 % |
| Absorption an den Anionenaustauschern: | 54 % | 39 % |

Tabelle 45: Absorption des RdTh in 0,5 n HCl an den Austauschern Dowex 4 und Amberlite IR 45, gemessen nach 24 Tagen. Ausgangsaktivität: 0,5 ml auf 20 ml verdünnt, davon 15 ml gemessen ergaben 8860 cpm.

(3) Aus beiden Lösungen der Thoriumisotope wurde eine Mischung so hergestellt, daß gleiche Volumina beider Lösungen vereinigt wurden. Um auf eine Ausgangsaktivität von etwa 10000 cpm zu kommen wurden jetzt für die Kontrollösung und für die Säulenversuche je 1 ml radioaktive Mischlösung verwendet.
1 ml Mischlösung wurde auf 20 ml verdünnt und vor dem Versuch gemessen. Die Zählrate betrug 10700 cpm (Aktivität des UX). Dies ist die Kontrollösung für die Ausgangsaktivität.
1 ml Mischlösung wurde über jede Säule mit den Austauschern Dowex 4 und Amberlite IR 45 gegeben, eluiert und sofort danach gemessen.

| Eluiert wurden 1 ml Mischlösung mit: | Austauscher: | |
|---|---|---|
| | Dowex 4 | Amberlite IR 45 |
| 1) 3 ml 0,5 n HCl in 17 ml 0,5 n HCl | 5840 cpm 54,6 % | 7430 cpm 79,4 % |
| 2) 3 ml 0,5 n HCl in 17 ml 0,5 n HCl | 2550 cpm 78,5 % | 1430 cpm 82,9 % |
| 3) 6 ml 0,5 n HCl in 14 ml 0,5 n HCl | 1000 cpm 87,7 % | 500 cpm 87,5 % |
| 4) 6 ml 0,5 n HCl in 14 ml 0,5 n HCl | 210 cpm 89,7 % | 200 cpm 89,4 % |
| Eluiert wurden insgesamt: | 9600 cpm 89,7 % | 9560 cpm 89,4 % |
| Absorption an den Austauschern: | 10,3 % | 10,6 % |

Tabelle 46: Absorption des UX in 0,5 n HCl aus einem Gemisch der Thorium-Isotope RdTh + UX an Anionenaustauschern. Ausgangsaktivität: 1 ml Gemisch auf 20 ml verdünnt und davon 15 ml gemessen ergaben 10700 cpm.

Danach wurden von Dowex 4 10,3 % und von Amberlite IR 45 10,6 % UX aus der Mischlösung im Säulenversuch absorbiert. Nach 24 Tagen ( = 1$\tau$ für UX) wurden die Lösungen der einzelnen Fraktionen wieder gemessen.

Nach dieser Zeit betrug die Zählrate der Kontrollösung 13010 cpm. Die Zählraten der eluierten Lösungen nach dieser Zeit gibt Tabelle 47 wieder.

| Anionenaus-tauscher | Fraktionen | | | | | | | | % absorb. am AAT |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | |
| | Eluiert wurden: (% integral) | | | | | | | | |
| | cpm | % | cpm | % | cpm | % | cpm | % | Summe: |
| Dowex 4 | 7200 | - | 3105 | - | 1200 | - | 285 | - | 11790 cpm |
| Amberlite IR 45 | 9305 | - | 1745 | - | 635 | - | 245 | - | 11930 cpm |

Tabelle 47: Zählraten der einzelnen Fraktionen des Gemisches an Anionenaustauschern nach 24 Tagen.

Aus den erhaltenen Werten berechnet sich die Absorption des RdTh an den Anionenaustauschern wie folgt:

Die Impulsraten für:

Dowex 4: 11790 cpm = Wert für Summe ( UX + RdTh )

Amberlite IR 45: 11930 cpm = Wert für Summe ( UX + RdTh )

Da UX in 24 Tagen auf die Hälfte zerfallen ist berechnet sich der Anteil RdTh in diesen Lösungen wie folgt:

Dowex 4: 11790 - 4800 (UX) = 6990 cpm RdTh

Amberlite IR 45: 11930 - 4780 (UX) = 7150 cpm RdTh

Der Anstieg der Aktivität des RdTh (Folgeprodukte) in der Kontrollösung:

13010 ( UX + RdTh ) - 5350 cpm (UX) = 7660 cpm (RdTh)

Demnach ist nach der Einstellung des Gleichgewichts die β-Aktivität der Folgeprodukte des RdTh in der Mischung von 0 cpm auf 7660 cpm in 24 Tagen angestiegen, während UX von 10700 cpm auf 5350 cpm abgefallen ist.

Aus dem "RdTh-Wert" der Kontrollösung berechnet sich nun die Absorption des RdTh an den Austauschern:

Absorbiert wurden von:

| | |
|---|---|
| Dowex 4: | 7660 cpm - 6990 cpm = 670 cpm |
| Amberlite IR 45: | 7660 cpm - 7150 cpm = 510 cpm |

Demnach wurden von

| | |
|---|---|
| Dowex 4: | 8,7 % RdTh |
| Amberlite IR 45: | 6,7 % RdTh |

aus der Mischlösung im Säulenversuch absorbiert.

Die Gesamtmenge Thorium, die aus der Mischlösung durch die Anionenaustauscher Dowex 4 und Amberlite IR 45 absorbiert wurden beträgt für:

| | | |
|---|---|---|
| Dowex 4: | 19,0 % | UX + RdTh |
| Amberlite IR 45: | 17,3 % | UX + RdTh |

## D. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden ca. 30 handelsübliche Anionenaustauscher auf ihr Absorptionsverhalten gegenüber trägerfreien Thorium-Isotopen untersucht. Zu diesem Zweck dienten Lösungen der Thorium-Isotope $^{234}Th$ (UX) und $^{228}Th$ (RdTh) in verdünnter Salzsäure. Dabei wurde festgestellt, daß im Tracerbereich das Thorium aus diesen Lösungen z. T. in erheblichen Mengen absorbiert wird. Unterschiede in der Absorption des Thoriums treten einerseits durch verschiedene Basizität der Anionenaustauscher, andererseits durch die unterschiedliche Matrix der Anionenaustauscher auf. Es konnte gezeigt werden, daß z.B. UX von Anionenaustauschern mit Polystyrolmatrix wesentlich besser eluierbar ist als von Kondensationsharzen.

Als unerwartetes Ergebnis wurden daneben Unterschiede in der Absorption trägerfreier Lösungen des UX an gleichen Anionenaustauschern in Anhängigkeit von der Herstellungsmethode der Präparate gefunden. Dieses Verhalten mußte mit dem Zustand der Thoriumionen in den trägerfreien Lösungen in engem Zusammenhang stehen.

Es wurden daher verschiedene Verfahren ausgearbeitet, die u.a. mit Hilfe der Solventextraktion radiochemisch und chemisch reine Lösungen in verdünnter Salzsäure herzustellen gestatten, aus denen das Thorium (UX) von den Anionenaustauschern nur noch gering bzw. überhaupt nicht mehr zurückgehalten wird. Eine Ausnahme bilden hierbei allerdings die Kondensationsharze.

Auf Grund der experimentellen Tatsachen muß man annehmen, daß Thorium in verdünnter Salzsäure im Konzentrationsbereich der Radiotracer einer mehr oder weniger irreversiblen Hydrolyse unterliegt und die Hydrolyseprodukte für die hohe Absorption an den Anionenaustauschern verantwortlich sind. Durch eine geeignete Präparationsmethode konnte wenigstens für UX diese Erscheinung weitgehend verhindert werden.
Das hierzu unterschiedliche Verhalten des RdTh ist noch nicht endgültig geklärt.

Die Erfahrungen aus den Absorptionsversuchen wiesen außerdem auf eine allgemein anwendbare Methode hin, um mit Hilfe von Anionenaustauschern Aussagen über die Natur von trägerfreien Lösungen derartig hochgeladener Kationen machen zu können. Andererseits können mit einer Radiotracer-Lösung bekannten Charakters Anionenaustauscherproben des gleichen Typs, aber aus unterschiedlichen Chargen miteinander verglichen werden. Auf diese Weise ist eine gewisse Standardisierung und Typisierung der Anionenaustauscher möglich.

## E. LITERATUR


(1) F.HELFFERICH, "Ionenaustauscher", Band I, Verlag Chemie, Weinheim, 1959

(2) R.GRIESBACH, "Austauschadsorption in Theorie und Praxis", Akademie Verlag, Berlin, 1957

(3) E.BLASIUS, "Chromatographie und Ionenaustausch in der analytischen und präparativen Chemie", Band 46, F.Encke Verlag, Stuttgart, 1958

(4) H.OSBORN, "Synthetic Ionexchangers", Chapman & Hall Ltd., London, 1961

(5) R.KUNIN, "Ion Exchange Resins", J.Wiley & Sons, Inc., New York, 1950

(6) K.GLEU, K.H.KÖNIG und H.WAGNER, Z. anorg. u. allgem. Chem. 290, 270 (1957)

(7) K.GLEU bei K.ISSLEIB, "Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen", S.119, Akademie Verlag, Berlin, 1962

(8) O.HAHN, Berichte 59, 2014 (1926)

(9) R.B.MOORE, H.SCHLUNDT, Phil. Mag. 12, 393 (1906)

(10) O.ERBACHER, W.HERR u. M.WIEDEMANN, Z. anorg. Chem. 252, 282 (1944)

(11) W.CROOKES, Proc. Roy. Soc., London, A 66, 409 (1900)

(12) M.BERTHELOT u. I.JUNGFLEISCH, Ann. chim. et phys. 26, 396-408 (1872)

(13) W.NERNST, Z. phys. Chem. 8, 110 (1891)

(14) E.PÊLIGOT, Ann. chim. et phys. [3] 5 (1847) 5

(15) C.J.RODDEN, J.C.WARF, NNES VIII-1

(16) F.L.CULLER, Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper 822, Geneva, 1955

(17) E.B.SANDELL, "Colorimetric Determinations of Traces of Metals", 2nd Edit., Interscience Pubs., New York, 1950

(18) H.M.IRVING, Quart. Revs. (London) 5 (1951) 200

(19) V.I.KUZNETSOV, Uspekhi Khim. 23, 654 (1954)

(20) G.T.SEABORG, J.J.KATZ, "The Actinide Elements", Nat. Nucl. Energ. Ser. Div. IV, Vol. 14 A, McGraw Hill, New York, 1954

(21) D.DYRSSEN, Svensk Kem. Tidskr., 62, 153 (1950)

(22) G.E.BOYD, R.RUSSEL u. J.SCHUBERT, US.-Patent 2.9 89.185 (1959)

(23) W.VEIT, Dissertation, Frankfurt (M), 1960

(24) K.A.KRAUS, Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Band 7, 113-125, Genf, (1955)
(25) K.A.KRAUS, G.E.MOORE, und FR.NELSON, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2692 (1956)
(26) S.S.BERMAN, L.E.McKINNEY und M.E.BEDNAS, Talanta 4, 153-7 (1960)
(27) N.SAITO und T.SEKINE, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 561-2 (1957)
(28) J.DANNON, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5953 (1956)
(29) J.DANNON, J. Inorg. Nuclear Chem. 5, 237 (1958)
(30) L.R.BUNNEY, N.E.BALLOU, J.PASCUAL und ST.FOTI, Analyt. Chem. 31, I, 324 (1959)
(32) D.J.CARSWELL, J. Inorg. Nuclear Chem. 3, 384 (1957)
(31) E.I.KAZANTSEV und V.A.KUDUSOV, Radiokhimiya 5, 231-6 (1963); NAS 17:30623
(33) YING-MAO CHEN, J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan) 2 , 4, 47-55 (1957)
(34) D.J.PIETRZYK und J.S.FRITZ, US-AECD IS-337 (1960)
(35) J.KORKISCH und F.TERA, J. Inorg. Nuclear Chem., 15, 177 (1960)
(36) P.ANTAL, J.KORKISCH und F.HECHT, J. Inorg. Nuclear Chem., 14, 251 (1960)
(37) J.KORKISCH, P.ANTAL und F.HECHT, J. Inorg. Nuclear Chem., 14, 247 (1960)
(38) J.KORKISCH und F.TERA, J. Chromatogr. 6, 530 (1961)
(39) J.KORKISCH und F.TERA, Analyt. Chem. 33, 1264 (1961)
(40) J.KORKISCH, TID-13676 (1962)
(41) J.KORKISCH und F.TERA, Z. analyt. Chemie 186, 290 (1962)
(42) J.KORKISCH und G.E.JANAUER, Talanta 9, 957 (1962)
(43) G.E.JANAUER und J.KORKISCH, J. Chromatogr. 8, 510 (1962)
(44) J.AKAISHI, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1198 (1961)
(45) M.LEDERER und F.RALLO, J. Chromatogr. 7, 552 (1962)
(46) S.NIESE, M.BEER, D.NAUMANN und R.KÖPFEL, "Extraktive Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe", Berlin, 1960
(47) G.URBAIN, Bull. Soc. Chim. France [3] 15, 347 (1896)
(48) H.GÖTTE, Z. Naturforschung 1, 377 (1946) und 3 b, 149 (1948)
(49) J.RYDBERG, Acta Chem. Scand. 4, 1503 (1950); Arkiv Kemi 5, 517 (1953); Arkiv Kemie 8, 113 (1955)
(50) W. FORSLING, Acta Chem. Scand. 3, 1133 (1949)
(51) L.SACCONI und R.ERCOLI, Gazz. Chim. Ital. 79, 731 (1949)
(52) N.P.RUDENKO und J.STARY, Radiokhimiya 1, 700 (1959)
(53) J.C.REID und M.CALVIN, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2948 (1950)
(54) F.HAGEMANN, J. Amer. Chem. Soc. 72, 768 (1950)

(55) E.K.HYDE, "The Radiochemistry of Thorium", NAS-NS 3004,(1960)
(56) CH.V.BANKS, TID-7555, Sess. III, "Analytical Chemistry of Thorium and Rare Earth Elements"
(57) E.H.SMITH et al., Property and Processes Review, Part I., A Compendium. MMD-P-2581-III Pt. 17
(58) W.D.PRATER et al., TID-3044-Suppl. 1, "Thorium", A Bibliography of Published Literature
(59) M.CALVIN, CN-2486 (1944)
(60) E.K.HYDE, Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper 728, Genf, 1955
(61) A.E.MARTELL und M.CALVIN, "The Chemistry of Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, Inc. New York, 1952
(62) D.DYRSSEN, Svensk Kem. Tidskr. 68, 212-46 (1956)
(63) J.J.KATZ und G.T.SEABORG, "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen & Co., Ltd. 1957, S.25
(64) G.T.SEABORG, J.J.KATZ, "The Actinide Elements", McGraw Hill, New York, 1954, S. 554
(65) K.GLEU, K.H.KÖNIG und FR.HOYER, Radiochemica Acta 1, 164-6 (1963)
(66) G.RASSL, Diplomarbeit, Frankfurt (M),(1960)
(67) ED.CHAUVENET, Compt. rend. 149, 289-92 (1909)
(68) H.BRINTZINGER und CH.RATANARAT, Z. anorg. u.allgem. Chem. 222, 113-25 (1925)
(69) B.A.J.LISTER und L.A.McDONALD, J. Chem. Soc. (London), 4315-30 (1952)
(70) A.J.ZIELEN, UCRL-2268, 2-83 (1953)
(71) G.K.SCHWEITZER, J. Chem. Education 29, 513 (1952)
(72) J.SCHUBERT, J.Phys.Coll.Chem. 52, 346 (1948)
(73) J.SCHUBERT,und E.E.CONN, Nucleonics 4, 6 2-11 (1949)
(74) K.A.KRAUS, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, 1955, Bd. 7, 245-57
(75) J.S.Johnson und K.A.KRAUS, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3937-43 (1956)
(76) R.E.CONNICK und W.H.REAS, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1171-6 (1951)
(77) K.A.KRAUS und J.S.JOHNSON, J.Amer. Chem. Soc. 75, 5769 (1953)
(78) V.M.PESHKOVA und P'ENG ANG, Zh.Neorgan. Khim. 7, 2110-14 (1962); C.A. 57, 15882 a.
(79) J.S.JOHNSON, K.A.KRAUS und R.W.HOLMBERG, J. Amer. Chem. Soc. 78, 26 (1956)

(80) H.G.DENHAM, J. Chem. Soc. (London) 93, 62 (1908)
(81) J.H.HILDEBRAND, J. Amer. Chem. Soc. 35, 865 (1913)
(82) H.T.S.BRITTON, J.Chem. Soc. 127, 2110 (1925)
(83) E.CHAUVENET und J.TONNET, Bull. Soc. Chim. France [4] 47, 701 (1930)
(84) E.CHAUVENET und SOUTEYRAND-FRANCK, Bull. Soc. Chim. France [4] 47, 1128 (1930)
(85) J.KASPER, Dissertation, The Hopkins University, Baltimore, Maryland, (1941)
(86) R.SCHAAL und J.FAUCHERRE, Bull. Soc. Chim. France 14, 927 (1947)
(87) P.SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. France 15, 143 (1948)
(88) K.A.KRAUS und R.W.HOLMBERG, J. Phys. Chem. 58, 325 (1954)
(89) L.G.SILLÉN, Acta Chem. Scand. 8, 299, 318 (1954)
(90) S.HIETANNEN, Acta Chem. Scand. 8, 1626-42 (1954)
(91) G.LUNDGREN und L.G.SILLÉN, Arkiv för Kemi 1, 277-92 (1949)
(92) G.LUNDGREN, Arkiv för Kemi 2, 535 (1950)
(93) A.DOBRY, S.GUINAND und A.MATHIEU-SICAUD, J. Chem. Phys. 50, 501 (1953)
(94) M.KILPATRICK, Proc. Symp. Co-ordn. Chem., Kopenhagen, August 1953, S.76
(95) FR.PANETH, Sitzber. d. Akad. Wiss., Wien 121, 2193 (1912)
(96) O.HAHN und O.WERNER, Naturwiss. 17, 961 (1929)
(97) O.WERNER, Z. phys. Chem. A 156, 89 (1931)
(98) R.ZIGMONDY, Kolloid Z. 13, 297 (1913)
(99) H.BENJAMIN, Z. Elektrochem. 31, 575 (1925)
(100) J.STARIK, Z. Phys. Chem. 157, 269 (1931)
(101) FR. PANETH, "Radioelements as Indikators", pp. 55-6, McGraw-Hill, New York 1928
(102) O.HAHN, "Applied Radiochemistry", pp. 50-3, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1936
(103) M.HAISSINSKY, "Les Radiocolloids", Hermann & Co., Paris, 1937
(104) M.HAISSINSKY, J.Chim.Phys. 31, 43 (1934)
(105) J.SCHUBERT, AECD 1910
(106) J.SCHUBERT und E.E.CONN, Nucleonics 4, [6] 2-11 (1949)
(107) O.E.ERBACHER und B.NIKITIN, Z. Phys. Chem. A 158, 216 (1932)
(108) B.NIKITIN und O.E.ERBACHER, Z. Phys. Chem. A 158, 231 (1932)
(109) J.SCHUBERT, J. Phys. Coll. Chem. 52, 346 (1948)
(110) A.RITZEL, Z. f. Phys. Chem. 67, 724 (1909)
(111) H.FREUNDLICH, W.NEUMANN und H.KAEMPFER, Phys. Zeitschr. XV, 537-42 (1914)

(112) H.FREUNDLICH und H.KAEMPFER, Z. Phys. Chem. 90, 681-716 (1915)

(113) H.FREUNDLICH und M.WRESCHNER, Z. Phys. Chem. 106, 366-77 (1923)

(114) E.EBLER und A.J. v. RHYAN, Berichte 54, 2896- 2916 (1921)

(115) I.ADLER und J.STEIGMAN, J. Phys. Chem. 56, 493-8 (1952)

(116) I.ADLER und J.STEIGMAN, J. Phys. Chem. 57, 440-3 (1953)

(117) I.ADLER und J.STEIGMAN, J. Phys. Chem. 57, 443-8 (1953)

(118) J.SCHUBERT und J.W.RICHTER, J. Colloid Sci. 5, 376 (1950)

(119) A.I.ZHUKOV, E.I.KAZANTSEV und V.N.ONOSOV, Zh. Neorgan. Khim. 7, 915-20 (1962); C.A. 57, 95 c

(120) D.STROMINGER, J.M.HOLLANDER und G.T.SEABORG, Rev.Mod.Phys. 30, No.2, Part 2 , p. 812, 1958

(121) S.BJØRNHOLM und O.B.NIELSON zitiert bei T.WOOD, Phys.Rev. 119, 2004 (1960)

(122) FR.HOYER, Diplomarbeit, Frankfurt (M), 1960

(123) H.SCHÄFER, Dissertation, Frankfurt (M), 1961

(124) K.H.KÖNIG, Atompraxis 9, 364-5 (1963)

Diese Arbeit wurde im Rahmen von "Typisierung und Standardisierung organischer Anionenaustauscher" durchgeführt, die vom Hessischen Minister für Wirtschaft und Verkehr über die MAX-BUCHNER-FORSCHUNGS-STIFTUNG der DECHEMA gefördert wurde. Für die aus diesen Mitteln bereitgestellte Unterstützung sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.K. G l e u möchte ich meinen aufrichtigen Dank für viele Anregungen und Hinweise aussprechen.

Ausserdem möchte ich an dieser Stelle ganz besonders den Herren Dr.K.H. K ö n i g und Dr.Fr. H o y e r meinen Dank für die stete Hilfsbereitschaft und anregenden Diskussionen aussprechen.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß die vorliegende Arbeit von mir selbständig und unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur angefertigt wurde.

Frankfurt (M), den 1. Oktober 1964

Kurt Marquard

# L E B E N S L A U F

Am 7. Februar 1930 wurde ich als Sohn des Verw. Oberinsp. Philipp Marquard in Offenbach am Main geboren.

Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Grundschule in Offenbach (M) und wurde Ostern 1940 in die Hindenburg-Oberschule zu Offenbach (M) aufgenommen. Nach der Wiederaufnahme des Schulbetriebes nach dem Kriege gehörte ich bis zum Abitur 1951 zum Rudolf-Koch-Realgymnasium.

Im Sommersemester 1951 begann ich mit dem naturwissenschaftlichen Studium an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt. Zunächst studierte ich mit Geologie als Hauptfach. Später, im Jahre 1953, wurde ich zum Chemiestudium zugelassen und bekam einen Arbeitsplatz.

Die Semesterferien benutzte ich zur Finanzierung des Studiums als Werkstudent in allen Zweigen der Industrie.

1956 legte ich mein Diplom-Chemiker-Vorexamen ab und bestand 1959 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Anschließend fertigte ich im hiesigen Institut für Organische Chemie bei Herrn Professor Dr.W. R i e d meine Diplomarbeit an, mit dem Thema "Synthesen von ß-Aminosäurepeptiden nach der „Pyrazol"-Methode ", die auszugsweise veröffentlicht wurde. Die Arbeit wurde im Sommer 1960 beendet und im Dezember 1960 wurde mir das Zeugnis für Diplom-Chemiker ausgestellt.

1960 und 1961 besuchte ich zwei Kurse für Radiochemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Zu Beginn des Jahres 1961 wurde die vorliegende Arbeit am Inst. für Anorganische Chemie bei Herrn Professor Dr.K. G l e u begonnen, die im Frühjahr 1964 ihren Abschluß fand.